

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**

**HORNICKO-GEOLOGICKÁ FAKULTA**



**Využití povrchově aktivních látek k navýšení těžby ropy v  
karbonátových ložiscích**

Diplomová práce

**Autor**

Bc. David Stahala

**Vedoucí práce**

doc. Ing. Martin Klempa, Ph.D.

Ostrava 2021

## **Anotace**

Má diplomová práce se zabývá tématem využití povrchově aktivních látek k navýšení těžby ropy v karbonátových ložiscích. První část práce je zaměřena na charakteristiku karbonátových ložisek. Tyto informace jsou důležité pro další části práce, které se věnují procesům zvyšování výtěžnosti karbonátových ložisek. Další část práce popisuje mechanismy, na kterých tato terciární metoda těžby ropy stojí. Dále jsou v této kapitole uvedeny informace týkající se obecné definice povrchově aktivních látek (surfaktantů), jaké jsou podmínky pro jejich využití, metody, jak vybrat vhodné surfaktanty pro dané ložisko a na konci kapitoly popisují vybrané povrchově aktivní látky. Poslední kapitola je věnována příkladům z praxe. Na několika ropných nalezištích jsou zde uvedeny příklady a zhodnocení povrchově aktivních látek.

**Klíčová slova:** karbonátová ložiska ropy, terciární metody těžby, povrchově aktivní látky, využití PAL na světových ložiscích

## **Annotation**

My thesis deals with a subject of the Surfactant Enhanced Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. The first part is focused on the characteristics of carbonate oil reservoirs. These informations are quite important for the rest of my thesis because a whole surfactant method is focused on carbonates. The next part gives an account of how this enhanced oil recovery method of surfactants works. In this chapter you can also find out the definition of surfactants, characterization of surfactants, conditions for using the surfactants, surfactant screening criteria and some chosen surfactants which are the most common. The last chapter analyzes examples and evaluations of surfactants used at some selected oil fields.

**Key words:** carbonate oil reservoirs, enhanced oil recovery, surfactants, use of surfactants on world's oil reservoirs

## Obsah

1	Úvod .....	5
2	Charakteristika karbonátových ropných ložisek .....	7
2.1	Definice karbonátů .....	11
2.2	Fyzikálně-chemické vlastnosti karbonátů .....	12
2.3	Struktura karbonátů .....	13
2.4	Mineralogické složení karbonátových hornin .....	21
2.5	Pórovitost a geometrie .....	21
3	Mechanismus navýšení těžby s využitím pal .....	26
3.1	Obecná definice surfaktantů .....	29
3.2	Podmínky využití surfaktantů .....	31
3.2.1	Změna smáčivosti (Wettability alteration) .....	32
3.2.2	Mezifázové napětí (IFT) .....	32
3.2.3	Použití pěny (Foam generation) .....	33
3.2.4	Emulzifikace (Emulsification) .....	34
3.2.5	Kritická koncentrace micel .....	35
3.2.6	Teplota .....	35
3.2.7	Krafftova teplota a Krafftův bod .....	36
3.2.8	Bod zákalu .....	36
3.2.9	Hydrofilní - lipofilní rovnováha .....	37
3.2.10	Optimální salinita .....	37
3.2.11	Koncentrace povrchově aktivní látky .....	37
3.2.12	Pomocné rozpouštědlo nebo pomocné povrchově aktivní činidlo .....	38
3.2.13	Přidané chemické látky .....	38
3.2.14	Zeta potenciál a pH .....	39
3.2.15	Dvojmocné ionty .....	39
3.2.16	Tlak .....	39

3.2.17	Sulfonát / karboxylát.....	40
3.2.18	Sírany .....	40
3.3	Adsorpce povrchově aktivní látky na ložisko .....	40
3.4	Kritéria screeningu povrchově aktivní látky .....	41
3.5	Vybrané povrchově aktivní látky .....	42
3.5.1	Aniontové povrchově aktivní látky.....	42
3.5.2	Neiontové povrchově aktivní látky.....	52
3.5.3	Kationtové povrchově aktivní látky.....	57
3.5.4	Směsi povrchově aktivních látek .....	59
3.5.5	Bioaktivní povrchově aktivní látka.....	60
3.5.6	Zwitteriontová povrchově aktivní látka .....	61
3.5.7	Shrnutí přehledu surfaktantů.....	62
4	Příklady a zhodnocení využití pal na vybraných světových ložiscích .....	65
4.1	Ropné naleziště Dagang.....	65
4.2	Ropné naleziště Tanjung .....	68
4.3	Ropné naleziště The Yates Field.....	69
4.4	Ropné naleziště The Cottonwood Creek Field.....	70
4.5	Ostatní ropná naleziště .....	71
5	Závěr.....	72
	Seznam použité literatury .....	74
	Seznam použitých zkratk .....	82
	Seznam obrázků.....	84
	Seznam tabulek .....	87
	Seznam příloh .....	88
	Přílohy.....	89

# 1 ÚVOD

Karbonátová ropná ložiska představují nejvýznamnější zdroj ropných zásob. Je proto zcela oprávněné věnovat jim patřičnou pozornost. Oproti jiným typům ropných ložisek však představují ta karbonátová určité specifikum. Často bývá s těmito ložisky spojena nižší výtěžnost i horší možnost výzkumu.

Nicméně v současné době existuje řada metod, která je určena k tzv. terciálnímu dotěžení. Tyto metody se souhrnně nazývají Enhanced oil recovery (EOR). Jedná se o soubor metod, které se využívají pro zvýšení výtěžnosti daného ropného ložiska.

Jednou z těchto metod je i využití tzv. surfaktantů (povrchově aktivních látek) pro zvýšení efektivnosti těžby. Tyto látky na základě svých chemicko-fyzikálních vlastností mění vlastnosti ropných ložisek a usnadňují získávání ropy.

Předkládaná práce se věnuje problematice využití povrchově aktivních látek (surfaktantů) k navýšení těžby ropy v karbonátových ložiscích. Jedná se o téma složité a poměrně nové. Předkládaná práce si tak klade za cíl stručné seznámení čtenářů s danou problematikou.

Práce je rozdělena do několika kapitol. První kapitola se věnuje problematice karbonátů jako hornin a karbonátových ložisek. Je zde stručná charakteristika karbonátů a dále jsou zde stručně uvedeny vlastnosti karbonátů, které se dále odrážejí v náročnosti získávání ropy z těchto ložisek.

Druhá kapitola se věnuje samotnému využití povrchově aktivních látek při zvyšování výtěžnosti karbonátových ložisek. V úvodu této kapitoly jsou nejdříve stručně charakterizovány a definovány povrchově aktivní látky (surfaktanty) a dále se kapitola věnuje jejich využití při zvyšování výtěžnosti ropy.

Další kapitolu je možno označit za kapitolu praktickou, jelikož tato se věnuje příkladům využití povrchově aktivních látek při zvyšování výtěžnosti ropy v karbonátových ložiscích na příkladu některých světových nalezišť. V této kapitole tak jsou kriticky zhodnoceny výhody a nevýhody těchto látek a jejich využití v praxi.

I když se nakonec nepotvrdily pesimistické scénáře z minulosti o nedostatku ropy, jelikož se stále nacházejí nová naleziště, je problematika zvyšování výtěžnosti nalezišť

stále aktuální. Je totiž stále nutné hledat nové způsoby zefektivnění těžby. Právě metody EOR jsou jedním z těchto způsobů a mohou vést k výraznému prodloužení životnosti naleziště či dokonce mohou být díky těmto metodám znovu otevřeny již v minulosti uzavřená ložiska.

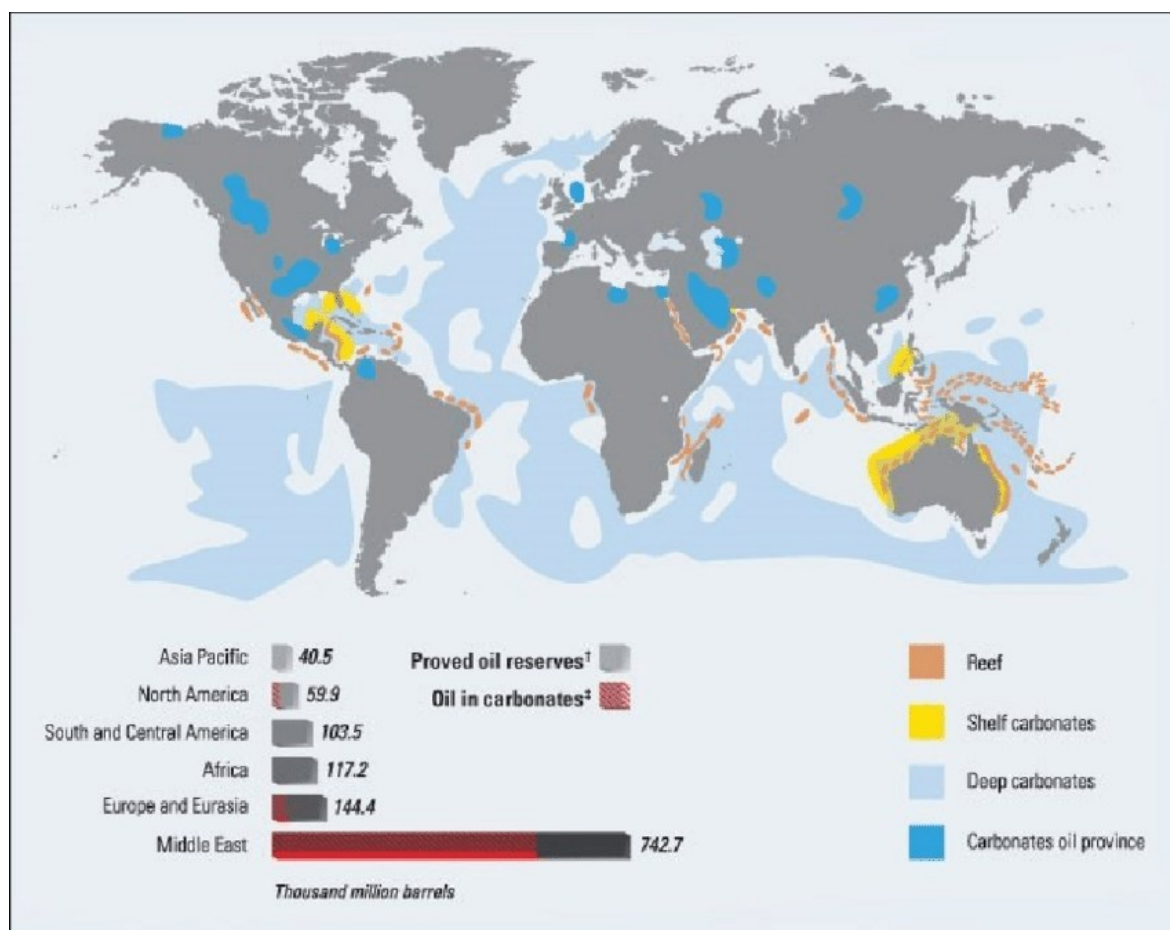
Metod EOR je celá řada, ale právě metoda využívání povrchově aktivních látek se zdá být jednou z nejnadějnějších. Nicméně, je to metoda poměrně nová a všechna její úskalí ještě nejsou plně odhalena, stejně jako její výhody.

V předkládané práci jsou využité domácí i zahraniční literární zdroje. Používané jsou jak odborné knihy, tak vědecké časopisy. Všechny zdroje jsou řádně ocitované a jejich abecední seznam je uveden na konci práce.

## 2 CHARAKTERISTIKA KARBONÁTOVÝCH ROPNÝCH LOŽISEK

V následující kapitole bude uvedena stručná charakteristika karbonátových sedimentů a hornin a základních vlastností karbonátových ložisek. Tyto informace jsou důležité pro další části práce, které se věnují procesům zvyšování výtěžnosti karbonátových ložisek.

Více než polovina veškeré ropy na světě se získává z karbonátových ropných ložisek. Charakteristika takovýchto ložisek je do značné míry funkcí pórovitosti a relativní permeability (propustnosti). Tyto vlastnosti byly do značné míry ovlivněny počátečním složením hornin a jejich následným vývojem v historii (Harbaugh, 2008).



Obrázek 1: Světový výskyt karbonátových ložisek. Zdroj Green, 2018

Zde na obrázku 1 vidíme světové rozdělení ložisek ropy a ložisek ropy v karbonátech. Z mapy vyplývá, že naprostá většina karbonátových ložisek leží na Blízkém východě.

Karbonátová ropná ložiska představují pestrrou škálu extrémů. Většina z nich je vysoce heterogenní, pokud jde o jejich geologické a petro-fyzikální vlastnosti, které je jasně odlišují od pískovcových ložisek. Obvykle mají některé vlastnosti, které ztěžují získávání a extrakci ropy. Karbonátové sedimenty mají většinou složitou strukturu a tvoří pórovitou síť, vycházející z jejich historie ukládání a pozdější diagenese. Většina ložisek karbonátových hornin je přirozeně rozlámána a to s extrémě, co se týče délky diskontinuit, které se pohybují od malých trhlin až po kilometry. Tyto nespojitosti: zlomy/pukliny/póry mohou významně ovlivnit pohyb fluid a značně ovlivnit výkon těžby. Například u vysoce frakturovaných ložisek může dojít k časnému průniku vody nebo plynu v důsledku směřování fluid podél těchto diskontinuit. Na druhou stranu, fraktury jsou prospěšné v těsných formacích, kde permeabilita matrix je výrazně nízká a většina pohybu tekutiny probíhá pouze skrze fraktury. Proto je pro úspěšnou těžbu ložiska nezbytná charakterizace a porozumění chování proudění kapaliny nebo plynu frakturami (Akbar et al., 2000).

Většina karbonátových hornin je tvořena biologickou aktivitou, která se vyvíjí z biogenních sedimentů shromážděných při formování útesů a hromadění zbytků organismů na mořském dně. Jiné typy pocházejí z odpařování vody z mělkých břehových pánví nebo jako sraženiny z mořské vody (Akbar et al., 2000). Skládají se z omezené skupiny minerálů, převážně vápence, kalcitu a dolomitu. Někdy jsou také přítomny minerály jako glaukonit a sekundární minerály včetně křemene, jílu, pyritu, sideritu, ankeritu, anhydridu a rohovce jsou také přítomny avšak méně často (Lucia, 2007).

Karbonátové horniny se obvykle rozlišují podle faktorů, jako je struktura uložení, velikost zrna či pórů, horninová struktura nebo diagenese, podle některých klasifikačních schémat předložených různými skupinami vědců (Lucia, 2007). Heterogenita může existovat na všech úrovních, v pórech, zrnech a také v texturách. Pórovitosti karbonátových hornin se obvykle dělí do těchto kategorií:

- spojená pórovitost - tato pórovitost leží mezi zrny uhličitane
- frakturová pórovitost – struktura, jenž je způsobena napětím

Dohromady tyto pórovitosti vytvářejí obtížnou cestu pro tok fluid a přesně ovlivňují produktivitu vrtu. Diagenese karbonátových hornin významně modifikuje póry a propustnost (Akbar et al., 2000).



Pórovitost karbonátových hornin lze dále rozdělit na:

- 1. primární pórovitost – tvoří se během ukládání
- 2. sekundární pórovitost – formovaná různým typem frakturací, roztoky nebo změnami umístění
- 3. pórovitost dolomitu sacharózy – vyplívající z nahrazení kalcitu dolomit

Pokud bychom chtěli dělit ještě více dopodrobna, tak primární pórovitost lze dále dělit:

- 1. jílové pórovitosti, sestávající převážně z drobných pórů, které zůstaly v částečně ztuhlém karbonátu při přechodu z jílového sedimentu a následně došlo k litifikaci
- 2. písčité pórovitosti, sestávající se z dutin mezi tříděným pískem a částicemi karbonátů o velikosti štěrku (Harbaugh, 2008).

Většina primárních pórů byla upravena roztoky (a cementací). V důsledku toho, zde neexistuje žádná ostrá dělicí čára mezi primární pórovitostí a sekundární pórovitostí. To vše vyplývá z důsledku působení roztoků (Harbaugh, 2008).

Porozita dolomitu sacharózy je důležitá v mnoha ložiscích ropy. V těchto horninách byla silně ovlivněna pórovitost a propustnost složením původního karbonátového sedimentu a stupněm, ve kterém byla hornina nahrazena sacharózovým dolomit (Harbaugh, 2008).

Například, v určitých devonských horninách v západním Texasu, které byly původně složeny z různého podílu vápenitého kalu a fragmentů krinoidních stonků, se zjistil výskyt velmi vysokého stupně pórovitosti. Horniny byly zároveň výrazně dolomitizovány. Tudiž, největší pórovitost se vyskytuje v horninách, které byly nejvíce dolomitizovány. Procentuální zastoupení dolomitů je obvykle nejvyšší v horninách, které původně obsahovaly přibližně 45 % vápenitého kalu a 55 % fragmentů krinoidních stonků (Harbaugh, 2008).

Výkon karbonátových ložisek závisí do značné míry na tvarech a rozměrech pórů a na jejich vzájemném geometrickém uspořádání. V podmínkách ropných ložisek jsou póry obvykle obsazeny vodou nebo ropou. Horniny ložiska jsou většinou vlhké, to

znamená, že každé zrno horniny je obklopeno tenkým vodním filmem a ropa je obecně nesmáčivá fáze. Izolované ropné kuličky obvykle nemigrují skrz horniny, protože mezipovrchové napětí mezi vodou a ropou je tak vysoké, že kuličky neprojdou skrze hrdly propojení pórů. Než se ropa může pohybovat jako samostatná fáze, výtlak mezi rozhraním ropa – voda musí překročit vstupní tlak propojení pórů. Tlak na výtlak je ovlivněn hlavně vztlakem, zatímco vstupní tlak závisí na mezipovrchovém napětí mezi vodou a ropou a na geometrii pórů. Minimální výška ropného sloupce nutná pro vztlak roste skrz vodou zvlhčenou karbonátovou horninou, takže částečně závisí na průměrech hrdel pórů a na průměrech vnitřních pórů (Harbaugh, 2008).

Kromě pórovitosti je smáčivost další heterogenní charakteristikou v karbonátových horninách. U většiny ložisek uhličitánů je zjištěno, že jsou na bázi mixed-wet nebo oil-wet. Formace karbonátových hornin oil-wet občas zanechávají vysoce zaplavené vodou, reziduální ropné nasycení a mají nepříznivé poměry mobility. Navíc vykazují kapilární rezistenci vůči nasávání vody (Anderson 1986). Z tohoto důvodu ropa ulpívá na povrchu uhličitánových hornin a je obtížnější získat zachycenou zbytkovou ropu. Během posledních dvou desetiletí byly vyzkoušeny různé technologie Enhanced Oil Recovery (terciární těžby ropy) založené na surfaktantech, zaměřené především na karbonátová ložiska ropy (Anderson 1986).

Biologické a biochemické procesy jsou při vzniku karbonátů dominantní, avšak i neorganické vysrážení  $\text{CaCO}_3$  z mořské vody není zanedbatelné. Karbonáty se vyskytují všude na světě a pocházejí z formací všech geologických dob. Jsou důležité z ekonomického hlediska (stavební, cementářské suroviny, chemický, papírenský průmysl a zejména jako ložiska ropy a zemního plynu) (Tucker, 2001).

Karbonáty vznikají v kontinentálním, mořském plytkém i hlubinném prostředí. Z hlediska minerálního složení, které značně závisí na sedimentačním prostředí a podmínkách vzniku, mohou být karbonáty tvořeny vápencem – ty mezi karbonátovými horninami převládají, dále kalcitem, aragonitem či dolomit, ale také magnezitem. Mohou také obsahovat nekarbonátové komponenty, jakými jsou křemen, jílové minerály, pyrit, hematit, minerály evaporitové skupiny apod. (Skoček, 1993). Detailně se mineralogickému složení věnují odstavce níže.

Karbonáty jsou označovány za biochemické horniny a zároveň jsou nejrozšířenějšími biochemickými horninami, které se vykytují na zemském povrchu (Skoček, 1993). Jako biochemické jsou označovány proto, jak už je uvedeno výše, že při tvorbě tohoto druhu sedimentů se v převážné míře uplatňují biologické a biochemické procesy (Tucker, 2001).

V karbonátových sedimentech se velmi často vykytují i jiné horniny, nejčastěji v podobě horninových řad. Jedná se zejména o jíl, křemičité substance, písky, ferolity a fosfáty (Kukal, 1985). Jak dodává Tucker (2001), význam karbonátových sedimentů z pohledu lidské společnosti spočívá zejména v tom, že je v nich uložena více než polovina světových zásob ropy.

Karbonátová ložiska lze dělit z několika hledisek. Jedná se zejména o hledisko geneze a na základě texturní klasifikace (Skoček, 1993). Na základě vzniku, tedy geneze, jsou karbonátové sedimenty děleny následovně (Skoček, 1993):

1. Chemogenní
2. Organogenní
3. Detritické

Chemogenní sedimenty jsou charakteristické tím, že vznikají biochemickým srážením uhličitane vápenatého. Tyto nemají z pohledu ropných ložisek větší význam, jelikož se jedná zejména o jeskynní povlaky, krápníky, sintry. Biochemické karbonátové sedimenty jsou různé řasové povlaky, které se nazývají stromatolity. Z pohledu ložisek ropy se rovněž jedná o nedůležitý druh karbonátových sedimentů. Třetí skupina, tedy detritické karbonáty vznikají ukládáním a hromaděním schránek a pozůstatků živých organismů. Tyto sedimenty se pak v průběhu geologických epoch staly hlavním reservoárem ropy na zemi (Skoček, 1993).

## 2.1 Definice karbonátů

Karbonáty jsou aniontové komplexy  $(\text{CO}_3)^{2-}$  a dvojmocné kationty kovů jako jsou vápník, hořčík, železo, mangan, zinek, baryum, stroncium, a měď spolu s pár dalšími méně známými (Wayne, 2008).

Vazba mezi kationty kovů a karbonátovou skupinou není tak silná jako vnitřní vazby ve struktuře  $\text{CO}_3$  a ty zase nejsou tak silné jako kovalentní vazby v oxidu uhličitém

(CO<sub>2</sub>). V přítomnosti vodíkových iontů, se karbonátová skupina rozpadá a produkuje CO<sub>2</sub> a vodu. Tato reakce rozpadu běžně nastane, když kyselina je ve styku s vápencem. Je to chemická báze pro šumivý test, který rozlišuje karbonáty od nekarbonátů. Tento test se také používá na rozeznání dolomitu, který šumí pomalu, na rozdíl od vápence, který šumí rychle (Wayne, 2008).

Běžné karbonáty jsou řazeny do rodů na bázi jejich struktury krystalické mřížky nebo na jejich vnitřním uspořádání atomů. Třídy jsou známy podle krystalického systému ve kterém se formují a to jmenovitě: hexagonální, ortorombický a monoklinický krystalografický systém (Wayne, 2008).

Nejznámější karbonátové minerály jsou v hexagonálním systému, zejména kalcit (CaCO<sub>3</sub>) a dolomit (Ca, Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Aragonit má stejnou kompozici jako kalcit, CaCO<sub>3</sub>, avšak krystalizuje v ortorombickém systému. Monoklinický systém je charakteristický krásně modrými a nazelenalými měďnatými karbonáty – azurit a malachit. Kalcit a aragonit. Dolomit, podobně jako kalcit, krystalizuje v hexagonálním systému, ale je odlišný od kalcitu. Malá velikost Mg iontů v porovnání s ionty vápníku způsobují změny v dolomitové mřížce, a to vede ke ztrátě rotační symetrie. Aragonit je běžný v mírných oceánech, ale je vzácný ve starých horninách. Díky tomu je bezpečné říci, že karbonátová ložiska a kolektory jsou složeny z kalcitu a dolomitu – vápence a dolomitů. Dohromady spolu tvoří více než 90 % přirozeně se vyskytujících karbonátů. Pouze malá frakce zbývajících 10 % karbonátů v sobě zahrnuje minerály jako azurit a malachit, jenž jsou polodrahokamy a vykytují se ve špercích a v dalších dekoracích (Wayne, 2008).

## 2.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti karbonátů

Fyzikálně-chemické vlastnosti většiny karbonátových minerálů odpovídají ekologické distribuci organismů vylučujících uhličitany. Díky tomu jsou karbonátové sedimenty dnešní doby silně závislé na teplotě a jejich koncentrace tedy nepřímo souvisí se stupni zeměpisné šířky. Dostupné důkazy naznačují pět velkých biogeochemických událostí. Každá má určitou vymezenou hranici (Harbaugh, 2008).

- Událost I (přibližně před  $3,8 \cdot 10^9$  let), první život v atmosféře (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) - vodní rozhraní

- Událost II (přibližně  $2,9 \cdot 10^9$  let), první fotosyntéza s vývojem  $O_2$ , následovaná v neurčené fázi během příštích miliard let prvními primitivními zvířaty
- Událost III (asi  $6 \cdot 10^8$  let), první uhličitánové skořápky, objevující se na organismech až do nejvyšší úrovně bezobratlých
- Událost IV (asi  $3 \cdot 10^8$  let), velký věk uhlí, po dlouhé paleozoické historii odstraňování uhličitanu jako vápence a uhlíku jako uhlí
- Událost V (přibližně  $1 \cdot 10^8$  let), první karbonátová pelagická foraminifera (a kokokolity), která přesouvá hlavní místo karbonátové sedimentace z neritické do hlubinné říše a iniciuje zásadní stažení uhličitánů z geologického cyklu (Harbaugh, 2008).

## 2.3 Struktura karbonátů

Mezi karbonátovými horninami se vápence vyskytují v největší míře. Jejich velká část vznikla ze schránek organismů, ale v mnoha případech zde nalezneme i chemogenní sedimenty nebo zde má podíl i klastická složka. Protože se vápenec vyskytují v tak velké míře, rozebereme si je více dopodrobna.

Podle Štecla a Vávry (2013) je **vápenec** popsán jako neklastický a zpevněný sediment, který je tvořený kalcitem. Příměs klastických částic není vyšší než 10 %. Pokud je zde vyšší podíl klastické složky, tak se pojmenování sedimentu řídí poměrným zastoupením. Uvedeme si příklad u jílu:

- Více než 90 % kalcitu – jedná se o vápenec
- 50 až 90 % kalcitu – jedná se o jílovitý vápenec
- 10 až 50 % kalcitu – jedná se o vápnitý jílovec či vápnitou břidlici
- Méně než 10 % kalcitu – jedná se o jílovec nebo o jílovou břidlici (Štecl a Vávra, 2013).



Obrázek 2: Vápenec přídolského a kopaninského souvrství. Zdroj Štecl a Vávra, 2013

Vápenec, který je pro představu uveden na obrázku 2, může dále přecházet do dolomitu a to v závislosti na složení karbonátů. Uvedeme si následující příklady:

- Více než 90 % kalcitu – jedná se o vápenec
- 50 až 90 % kalcitu – jedná se o dolomitický vápenec
- 10 až 50 % kalcitu – jedná se o vápnitý dolomit
- Méně než 10 % kalcitu – jedná se o dolomit (Štecl a Vávra, 2013).

Detailnější rozlišení vápenců se běžně provádí podle jejich struktury. Klasifikačních principů je celá řada. Nejužívanější strukturní klasifikace, které se v dnešní době stále objevují a lze se s nimi stále setkat, jsou klasifikace dle Folka a dle Dunhama. První zmíněná klasifikace, tedy klasifikace dle Folka (1959) je klasifikací genetickou. Tato klasifikace je tedy založena na složení. Vápence se dělí na tři rozsáhlé skupiny a to na alochemické, jenž jsou tvořeny alochemy, čili klasty se sparitovým nebo mikritovým pojivem. Dále jsou to ortochemické, které jsou mikritové nebo dismikritové. A nakonec autochtonní neboli biolitové, jenž vznikají na místě růstu organismů (Štecl a Vávra, 2013).

Pro lepší pochopení si vysvětlíme výše zmíněné pojmy:

- mikrit je součást vápenců, konkrétně jejich nejjemnější část a je tvořen zrny kalcitu o velikosti do 0,004 mm
- dismikrit – zde se jedná o mikritovou hmotu, která obsahuje hnízda hruběji zrnitého čirého kalcitu
- sparit je zrnitý kalcit
- alochemy jsou klasty různého typu, které si uvedeme níže:
  - fosílie neboli bioklasty
  - peloidy (pelety) – jedná se o hlízy různého původu
  - polyagregáty – je to stmelový agregát mikritu
  - ooidy – daly by se popsat jako oválná nebo kulovitá tělesa o velikosti do 2 mm, často se vyskytují s koncentricky zonální stavbou
  - pisoidy – jedná se o oválná nebo kulovitá tělesa s velikostí nad 2 mm a vznikající v pevné hornině
  - intraklasty – jsou to klasty, pocházející ze sedimentační pánve horniny
  - extraklasty – jedná se o klasty pocházející mimo sedimentační pánve (jde o terigenní materiál) (Štecl a Vávra, 2013).

Klasifikace dle Folka (1959) je zobrazena na obrázku 3.

					ALOCHEMICKÉ VÁPENCE		ORTOCHEMICKÉ VÁPENCE			AUTOCHTONNÍ (BILOITOVÉ) VÁPENCE
					> 10% alochemů		< 10% alochemů			
					sparit > mikrit	mikrit > sparit	1 - 10% alochemů		< 1% alochemů	
> 25% intraklastů					INTRASPARIT INTRASPARRUDIT	INTRAMIKRIT INTRAMIKRUDIT	mezi alochemy převládají	intraklasty	MIKRIT OBSAHUJÍCÍ INTRAKLASTY	MIKRIT DISMIKRIT
< 25% intraklastů	> 25% ooidů				OOSPARIT OOSPARRUDIT	OOMIKRIT OOMIKRUDIT		ooidy	MIKRIT OBSAHUJÍCÍ OOIDY	
	bioklasty : peloidy	> 3 : 1			BIOSPARIT BIOSPARRUDIT	BIOMIKRIT BIOMIKRUDIT		bioklasty	FOSILIFERNÍ MIKRIT	
		3 : 1 - 1 : 3			BIOPELSPARIT	BIOPELMIKRIT				
		< 1 : 3			PELSPARIT	PELMIKRIT			peloidy	

Obrázek 3: Klasifikace dle Folka. Zdroj Adams et al., 1984

Tato klasifikace je tedy založena na tom, že jsou v karbonátech identifikovány hlavní komponenty a zjišťuje se jejich vzájemný poměr. Dále jsou karbonátové sedimenty na základě této klasifikace děleny dle jednotlivých druhů alochemů a podle podílů těchto alochemů v hornině.

Jak je patrné z obrázku 3, Folk rozlišuje autochtonní ortochemické vápence. Autochtonní vápence jsou v pojetí Folka (1959) tvořeny na určitém místě z rostoucích organismů. Tyto karbonáty obsahují více jak 10 % alochemů. Zatímco karbonáty ortochemické jsou takové, které obsahují pod 10 % alochemů. Jestliže je obsah alochemů menší než 1 % pak se jedná o tzv. mikritové karbonáty.

Dle Štecla a Vávry (2013) se vlastní názvy vápenců tvoří za pomoci kombinace jmen přítomných alochemů a sparitu nebo mikritu. Klíč na pojmenování vápenců je následující:

- pokud dojde ke vzniku vápence narůstáním organismů, jedná se o biolitový vápenec nebo v jiném případě vysrážením z roztoků nám vznikne travertin
- za situace, kdy je přítomno více než 90 % mikritu (sparitu) se vápenec označí jako mikritový (sparitový) vápenec
- pokud je zde 50 až 90 % mikritu (sparitu), vápenec pojmenujeme podle přítomných alochemů. Pokud v mikritu plavou extraklasty, název bude extraklasto-mikritový (extraklasto-sparitový) vápenec
- za situace, že jsou přítomny fosílie či úlomky fosílií, jedná se o biomikritový nebo také biosparitový vápenec. Pokud v mikritu plavou peloidy, název je pelmikritový (pelsparitový) vápenec
- pokud v mikritu plavou ooidy, jedná se o oomikritový (oosparitový) vápenec
- když jsou přítomny zrnité agregáty, jde o agregáto-mikritový (agregáto-sparitový) vápenec
- pokud je přítomno od 10 do 50 % mikritu (sparitu), který je přítomen jen jako výplň pórů a dutin, čili netvoří podpůrnou strukturu, tak se v názvu vápence přehodí odpovídající adjektiva. Například mikrit-peloidový (sparit-peloidový) vápenec, mikrit-extraklastový (sparit-extraklastový) vápenec, nebo mikrit-ooidový (sparit-ooidový) vápenec (Štecl a Vávra, 2013).



- pokud je mikrit (sparit) přítomen do 10 %, název bude odvozen od přítomného alochemu, např. extraklastový, peletový, oolitový nebo biogenní vápenec
- za situace, kdy převládají zbytky organismů, označení bude biodetritický vápenec a konkrétní organismus je možno použít pro zpřesnění názvu. Například krionoidový biodetritický vápenec (Štecl a Vávra, 2013).

Dále můžeme vápence dělit i podle jejich vzniku. Jedná se tedy o následující rozdělení:

- chemogenní vápence vznikají chemickým nebo biochemickým srážením kalcitu. Řadíme sem sintry, krápníky, vřídlovce, hrachovce, travertiny a některá typy jezerních vápenců
- organogenní vápence vznikly akumulací schránek horninotvorných organismů.
- detritické vápence vznikají sedimentací intraklastů, pisolitů, oolitů nebo pelet (Štecl a Vávra, 2013).

Ke vzniku vápenců dochází v různých typech prostředí. Mohou to být hlavně hydrotermální prameny, jezera, bažiny, laguny, jeskyně, mělká moře nebo hlubší části mořského prostředí (Štecl a Vávra, 2013).

Klasifikace dle Dunhama (1962) klasifikuje karbonáty dle poměru mezi zrny a matrixem a následně tedy dělí karbonáty do následujících kategorií:

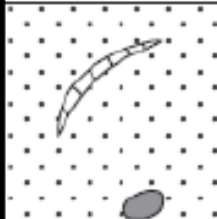
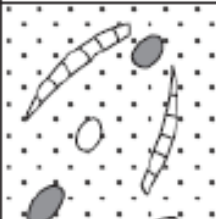


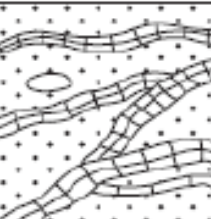
1. Grainstone (v překladu vápenec, tvořený jen zrny bez mikritu)
2. Packstone (vápenec s podpůrnou strukturou zrn)
3. Wackestone (vápenec s > 10 % zrn a kalovou podpůrnou strukturou)
4. Mudstone (jílovec)
5. Boundstone (vápenec s pevnou vazbou biogenních součástí během sedimentace)

Dunhamova klasifikace karbonátových hornin je uvedena na obrázku č.4.

Typ grainstone představuje karbonáty, pro které je typický výskyt podpůrné struktury zrn. V těchto typech se nevykytuje mikrit. Podle Flügela (2004) vzniká tento typ ukládáním sedimentů ve vysokoenergetickém sedimentárním prostředí. Z tohoto prostředí je následně jemný materiál dál odnášen a dochází k bránění ukládání mikritu.

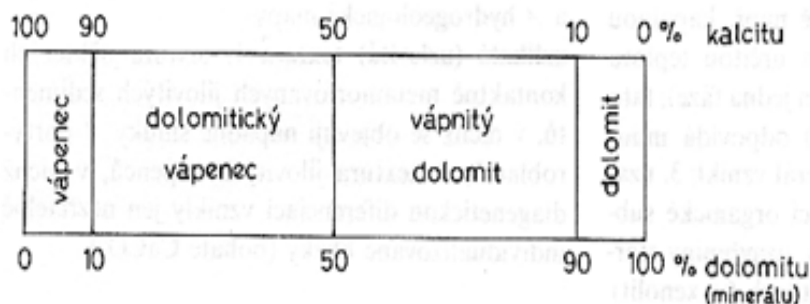
Wackestone jsou hrubá zrna v matrixu a mudstone představuje jen velmi malý obsah zrn, ale zato obsahuje mikrit. Boundstone je speciální typ, který je charakterizován tím, že jednotlivé části jsou spojené již při sedimentaci (Flügel, 2004).

Typ packstone jsou karbonáty, které obsahují mikrit. Podle Flügel (2004) tento typ vzniká zejména pronikáním mikritu z mladších sedimentů, které byly uloženy v geologicky klidnějších dobách. Z těchto sedimentů pak uniká mikrit do pórů podložních sedimentů s podpůrnou strukturou zrn.

komponenty horniny primárně nespojeny				původní komponenty horniny pevně spojeny již během sedimentace
s mikritem			bez mikritu, s podpůrnou strukturou zrn	
s podpůrnou strukturou matrix		s podpůrnou strukturou zrn		
< 10% zrn	> 10% zrn			
MUDSTONE	WACKESTONE	PACKSTONE		
			GRAINSTONE	BOUNDSTONE
				

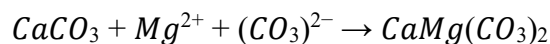
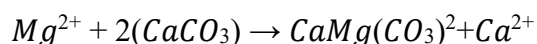
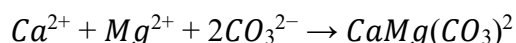
Obrázek 4: Dunhamova klasifikace karbonátových hornin (Zdroj: Nichols, 1999).

Karbonátové minerály jsou tvořeny kombinací dvojmocných iontů (2+) s vysokou převahou vápníku a hořčíku, ale mohou se tvořit uhličitany železa, stroncia, manganu a barya. Nejhojnější uhličitany jsou kalcit, aragonit, dolomit a vápenec. První dva jsou polymorfy  $\text{CaCO}_3$ , zatímco dolomit pochází z náhrady hořčíku za vápník. Nejběžnější vyskytujícími se karbonátovými horninami jsou dolomit a vápenec. Platí, že jestliže tyto horniny obsahují více než 50 %  $\text{CaCO}_3$ , jedná se o vápenec. Jestliže obsahují více než 50 %  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , jedná se o dolomit (Tucker, 2001). Tento rozdíl v názvosloví karbonátových hornin je uveden na obrázku č.5.



Obrázek 5: Názvoslovi hornin vápenec-dolomit. Zdroj: Petránek et al. (2016)

Dolomit, jehož chemický vzorec je  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , se skládá ze střídavých vrstev vápníku a hořčíku, které jsou odděleny  $\text{CO}_3^{2-}$ . Teoreticky má dolomit stejné množství dvojmocných iontů, ale průměrný dolomit má obsah přibližně 56 % vápníku a 44 % hořčíku. Při pokusu o výrobu dolomitu v laboratořích se objevují obrovské překážky, což naznačuje, že se přirozeně vytváří pouze malé množství primárního dolomitu (Prothero 2004). Byly navrženy tři hlavní mechanismy vzniku dolomitu: (Prothero, 2004):



První z výše uvedených je přímé srážení dolomitu z mořské vody, druhé zahrnuje nahrazení iontů vápníku ionty hořčíku, to zahrnuje přidání hořčíku a odstranění vápníku ze systému. Třetí proces je dolomitizační proces zahrnující dolomitizující tekutiny, které poskytují hořčíkové kationty a uhličitánové ionty, aniž by byly odstraněny ze systému (Tucker, 2001).

Dle Štecla a Vávry (2013) je **dolomit** hornina, která je tvořena z více než 90 % dolomitem. Nejčastější jsou případy, kdy tvoří horninovou řadu s vápencem. Konkrétní příklady si uvedeme níže:

- více než 90 % dolomitu – jedná se o dolomit
- 50 až 90 % dolomitu – jedná se o vápnitý dolomit
- 10 až 50 % dolomitu – jedná se o dolomitický vápenec
- méně než 10 % dolomitu – jedná se o vápenec

Často se také u dolomitů setkáváme s přítomností jílovitých, prachovitých nebo písčitých klastů (Štecl a Vávra, 2013).

Primární textury jsou často zničeny druhotnou dolomitizací, vrstevné struktury bývají špatně zřetelné, často se můžeme setkat s texturami skvrnitými, čočkovitými nebo smouhovitými. V případě, že ke vzniku dolomitu došlo velmi časnou dolomitizací během sedimentace, je možno pro takový typ hornin používat podobnou strukturní klasifikaci, jako pro vápence. Avšak valná většina dolomitů vznikla procesem postupné dolomitizace během diagenese a zde je nutnost používat označení pouze sekundárních struktur. Většinou dolomity vykazují kryptokrystalické až hrubě krystalické struktury (Štecl a Vávra, 2013).

Zatímco vápence obecně vznikají, jak už je uvedeno výše, chemickým či biochemickým srážením kalcitu nebo nahromaděním vápnitých schránek organismů, či případně sedimentací starších úlomků karbonátových hornin, dolomity vznikají sekundárně. Děje se tak prostřednictvím procesu dolomitizace. Jedná se o proces, kdy se uhličitán vápenatý mění na dolomit. Děje se tak v podobě chemických rovnic, které jsou uvedeny výše. Velmi zřídka však může dolomit vzniknout i primárním procesem, kterým je jeho vysrážení z mořské vody (Tucker, 2001).

Vápencové formace mají relevantní ekonomický význam, protože ve svém porézním systému mohou nést ropu a plyn. Téměř 50 % produkce ropy pochází z uhličitánů. Vápenec je definován jako sedimentární karbonátová hornina s obsahem kalcitu větším než 50 % (Prothero 2004).

Křída je porézní sedimentární karbonátová hornina složená z kalcitu. Vzniká akumulací kosterních zbytků kalcitových skořápek z mikroorganismů zvaných kokkolitofóry. Typickými základními částicemi jsou kalcity o průměru v rozmezí od 0,5 do 1  $\mu\text{m}$ . Tyto základní struktury dávají tvar destičkám, které jsou spojeny do prstenců, tyto struktury se nazývají kokcolity a jejich průměrné velikosti se pohybují od 3 do 15  $\mu\text{m}$ . Rovněž tato hornina představuje významný rezervoár ropy a zemního plynu (Prothero 2004).

## 2.4 Mineralogické složení karbonátových hornin

V každé sedimentární hornině je soubor složek odpovídající podmínkám jejího vzniku. Mechanickým zvětráváním mateřské horniny se vytvořily úlomkové (klastické) komponenty, chemickými změnami původního materiálu vznikly chemogenní minerály.

Sedimenty mohou také obsahovat organogenní složky, například schránky živočichů nebo zbytky rostlin. Základní složky mohou být tvořeny stabilními horninotvornými minerály, které během zvětrávání mateřské horniny přecházejí do sedimentů (např. křemen, slída, živce), stabilními sekundárními minerály, jejichž vznik je spojen s chemickými proměnami během zvětrávání (např. jílové minerály) a roztoky minerálních solí, minerály chemogenního původu, které mohly vzniknout vysrážením z roztoků nebo pomalým vylučováním a krystalizací během diagenese (např. kalcit, aragonit, opál, hematit, limonit, sádrovec, halit apod.) (Hladil, 1996).

Jednotlivé karbonátové horniny jsou co do mineralogického složení poměrně stejné. Základní složky těchto hornin jsou kalcit, dolomit a aragonit (Hladil, 1996). Rozdíly však nastávají v případě horniny různého stáří, kdy dochází k výrazným změnám v zastoupení jednotlivých minerálů. Ve starších horninách převládá kalcit, zatímco dolomit je v menšině. V recentních karbonátových horninách převládají minerály jako Mg-kalcit a aragonit a kalcit a dolomit jsou v menšině (Tucker, 2001).

## 2.5 Pórovitost a geometrie

Kombinace depoziční geometrie a diagenese karbonátových ložisek vytváří vysoce heterogenní ložiska, která mohou mít nižší primární výtěžnost, protože v případě karbonátových ložisek se často nevyskytuje (nebo chybí kontakt) se zvodněnou vrstvou, která posléze slouží jako hlavní hnací síla při těžbě ložiska. V těchto typech ložisek se tak vyskytují jen mechanismy s nižší hnací silou, jako je plyn. V případě karbonátových ložisek tak není snadné při jejich průzkumu určit přesně jejich produkční výkon. Také bývá problém s přesným zaměřením vrtů (Tucker, 2001).

Velikost pórů v uhličitanech se liší od mikronového měřítko po jeskynní systémy. Uhličitany s „vug“ pórovitostí mohou ukládat značné objemy ropy. Nicméně, někdy jsou tyto vuggy (trhliny) nespojené, což samozřejmě vede k omezení průtoku ropy. Ta se tak stane nedostupná (Cantrell, 1999).

Drobné póry v mikronovém měřítku mohou tvořit vysokou složku pórovitosti. Dané ložisko může být v konečném důsledku velmi pórovité, ale většina pórů může být ve formě mikroměřítko a využívání takového ložiska bude velmi neefektivní (Cantrell, 1999).

Diagenetická alterace bývá v uhličitanech spíše pravidlem než výjimkou a bude působit tak, že upraví nebo zakryje původní depoziční pórovitost (Lucia, 2007). Může se stát, že nejlepší potenciální intervaly rezervoáru, jako jsou útesy, mají svou pórovitost zcela uzavřenou diagenetickým tmelem. Chudé facie, jako jsou přílivové bahenní plochy, však lze dolomitizací upravit na horninu. Diagenetické reakce mohou významně reorganizovat systém pórů, obvykle protínají stratigrafické hranice (Lucia, 2007).

Diagenetická historie karbonátového ložiska může být složitá a zahrnuje různé fáze cementování, rozpouštění, zhutňování a transformaci minerálů (Tucker, 2001). Včasná migrace ropy však může inhibovat další diagenézi a zachovat pórovitost (Neilson et al. 1998).

Dolomitizace významně ovlivňuje distribuci pórů uhličitánových sedimentů. Dolomitizace může působit k odstranění heterogenit u menších litofacií, které by jinak vytvářely bariéry nebo rozsáhlé přepážky proudění ropy. „Muddy“ uhličitany lze transformovat na porézní dolomity s dobrou interkrystalickou konektivitou. Dolomity mají tendenci vykazovat vyšší pórovitost ve větších hloubkách ve srovnání s vápenci (Neilson et al. 1998).

Proces dolomitizace vyžaduje velký zdroj iontů hořčíku a dráhu transportu tekutin, aby se hořčík pohyboval pórovým prostorem. Pro vysvětlení dolomitizace bylo navrženo několik mechanismů (Machel, 2004). Například v modelu refluxu dolomitizace může dolomit vznikat tam, kde existují hypersalinní podmínky v peritidálním, lagunálním a omezeném bazálním prostředí. Intenzivní odpařování v tropickém vedru bude mít za následek koncentraci solného roztoku. Srážení sádrovce a anhydritu odstraňuje vápník ze solných tekutin a zanechává zbytkovou solanku bohatou na hořčík. Hustý koncentrovaný solankový roztok se následně odfiltruje a reaguje s podkladovými sedimenty za vzniku dolomitu (Adams et al., 1960).

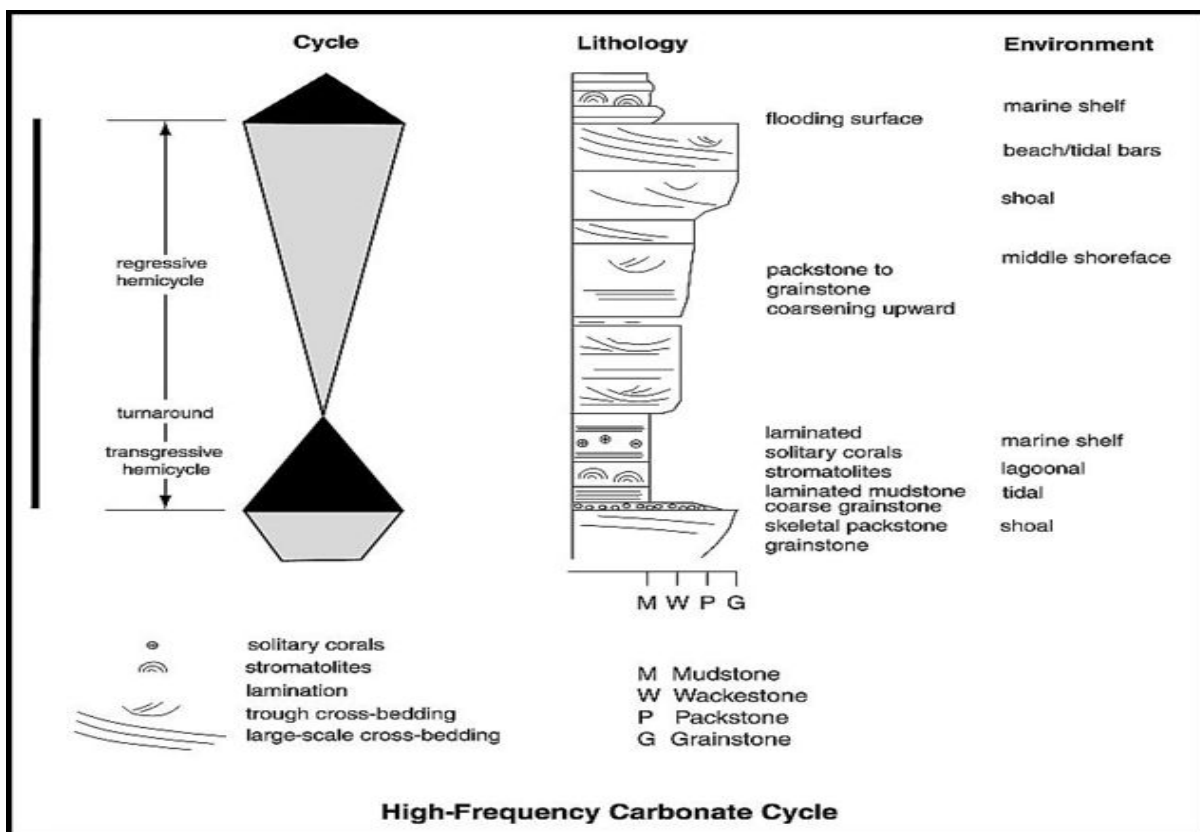
Petro-fyzikální analýza uhličitánových ložisek je obtížná a náchylná k větší nejistotě než u jiných (například pískovcových) ložisek. Nejistota při stanovení nasycení

vodou, efektivní pórovitosti a propustnosti bude mít negativní dopad na odhad objemů a rezerv v daném ložisku. Uhlčitany mají sklon k vlastnostem smíšené smáčivosti. Typické chování v systémech zvlhčených ropou zahrnuje časný průnik vody a vysoký poměr průniku vody. Karbonátová ložiska mohou mít silné přechodové zóny s nízkou propustností matrice (Masalmeh et al., 2007). Nasycení zbytkového množství ropy může být také vysoké (Holtz et al., 1992).

Karbonáty jsou obvykle křehké horniny a jsou obvykle rozlámány. Zlomy v karbonátových sedimentech tak představují efektivní cestu ke zvýšení výkonu daného ložiska. Zvyšují totiž efektivní propustnost a vytvářejí konektivitu v jinak heterogenních ložiscích. Zlomy pozitivně ovlivní variabilitu rychlostí proudění (Masalmeh et al., 2007).

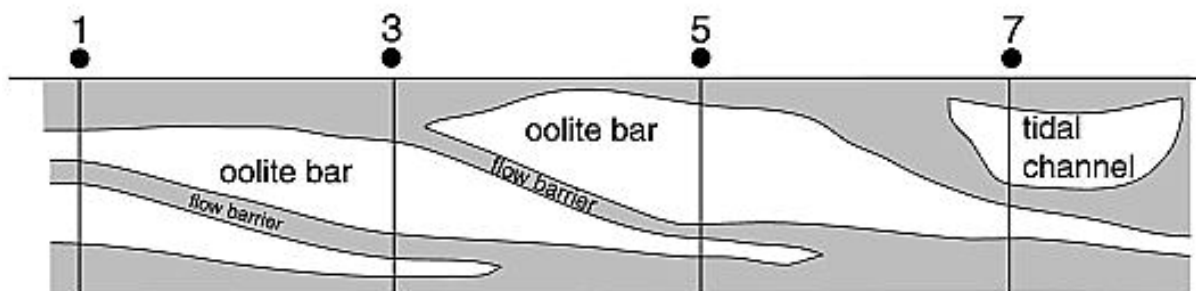
Karbonátové sedimenty lze vertikálně charakterizovat pomocí cyklů. Jejich vertikální struktura se totiž tvoří v určitých cyklech o různých tloušťkách. Tyto jednotlivé vrstvy pak mají velký význam pro případnou těžbu, protože zásoby ropy v jednotlivých vrstvách jednoho ložiska nemusí být propojené (Masalmeh et al., 2007).

Například Westphal et al. (2004) popsali depoziční cykly z Mississippian Madison Formation ve Wind River Basin ve Wyomingu. Cykly probíhají v tloušťce metrového měřítka a skládají se z dolního transgresivního a horního regresivního hemicyklu. V transgresivní hemicyklu dominují přílivové ploché sedimenty (laminovaný mudstone a wackestone) a subtidální usazeniny (např. Stromatolity). Regresní hemicyklus zahrnuje vysokoenergetické karbonátové pískové a facie – obrázek č.6.



Obrázek 6: Znáznorněna vertikální struktura vybraného karbonátového ložiska ropy. Zdroj: Westphal et al. (2004)

Problém však může představovat nejen vertikální geometrie ložiska, ale i horizontální struktura ložiska. I zde totiž dochází k usazování materiálů v určitých cyklech a mohou se tak vytvořit v jednom ložisku navzájem nepropojené rezervoáry ropy, tak jak ukazuje obrázek níže.



Obrázek 7: Příklad nepříznivé horizontální struktury karbonátového ložiska. Zdroj: Westphal et al. (2004)

Jak je na obrázku 7 patrné, různé cykly usazování mohou být narušeny v sedimentačně klidnějším období jinou činností. Dojde tak k vytvoření na sebe navzájem



nezávislých reservoárů v jednom ložisku. Tyto reservoáry nejsou vzájemně propojené a nedochází tam tak k proudění ropy (Westphal et al., 2004).

Geometrie ložiska tedy výrazně ovlivňuje jak vertikální, tak i horizontální korelaci, tedy skutečnost, jestli jsou jednotlivé rezervuáry ropy, ve kterých se tato ropa v karbonátových ložiscích nachází, vzájemně propustné (Westphal et al., 2004).

### 3 MECHANISMUS NAVÝŠENÍ TĚŽBY S VYUŽITÍM PAL

Povrchově aktivní látky neboli surfaktanty patří do skupiny tzv. Enhanced oil recovery, v češtině užívané pod názvem terciární metody těžby ropy. Tyto metody využijeme v případě, že jsme již vyčerpali možnosti těžby pomocí primárních či sekundárních metod a samozřejmě za předpokladu, že dodatečná těžba by byla stále ekonomicky výhodná.

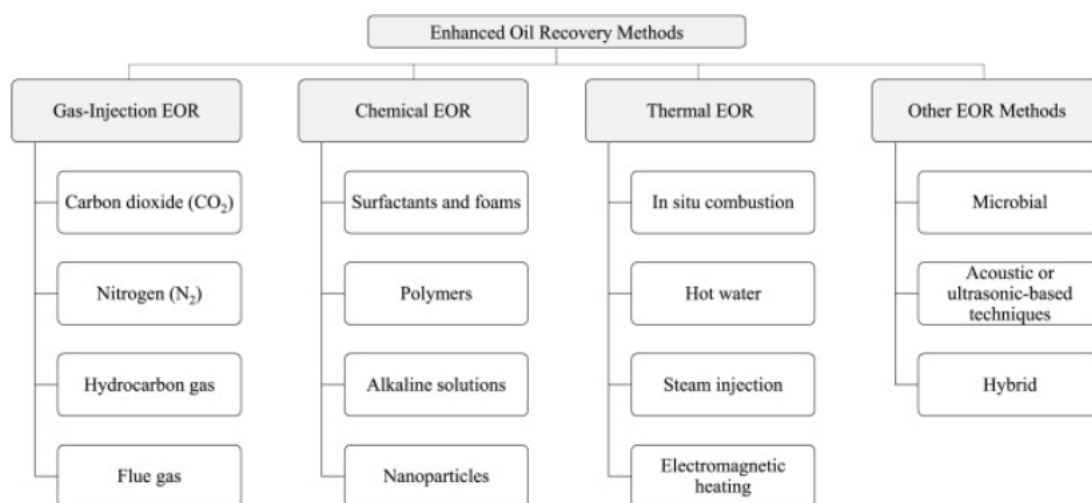
Momentální odhady ve světě jsou takové, že celosvětová poptávka po energiích se do roku 2040 zvýší až o 30 %, ve srovnání s rokem 2010. Rovněž se odhaduje, že do roku 2040 dosáhne spotřeba ropy enormních 111 milionu barelů denně. S vyčerpáním zásob ropy a dále po rostoucí poptávce po energiích, to vše v důsledku populačního růstu a rychlého průmyslového rozvoje, je stále důležitější zlepšovat těžbu ropy z pomalu se tenčících ropných ložisek. Proces těžby ropy je rozdělen do tří hlavních fází. Dělí se na primární, sekundární a terciární fáze těžby. V ropném průmyslu se primární a sekundární fáze označují jako konvenční metody těžby ropy. Na druhou stranu se terciární fáze označuje jako Enhanced oil recovery (EOR) (Osama a kol., 2020).

Pomocí **primární metody** těžby se produkuje méně než 30 % původní ropy na místě původní akumulace (OOIP - original-oil-in-place), a to přirozeným tokem a později umělým výzdvihem. Ropa zpočátku přirozeně vytéká z ložiska v důsledku vlastního tlaku. Tedy přesněji řečeno, v ložisku se současně s ropou ve velmi častých případech vyskytuje zemní plyn a voda. Ty způsobují tlak, který vytlačuje ropu po navrtání ložiska směrem ven z vrtu. Avšak tlak v místě, kde vrt protne roponosné ložisko, musí být vyšší, než je hydrostatický tlak těžené směsi ropy. Dále je do tohoto procesu zapojeno několik pomocných mechanismů, jako například metoda těžby proudem plynu (ta je důležitá v ložiskách těžkých typů ropy), metoda těžby na plynový uzávěr, expanze hornin a kapalin, a gravitační drenáž. V mnoha případech je primární těžba podporována kombinací těchto zmíněných mechanismů (Osama a kol., 2020).

Jakmile již není možná primární těžba ropy, zavádí se **sekundární způsob** k vytěžení další ropy z ložiska. Děje se to pomocí technik udržování tlaku, jako je zaplavit vodou (waterflooding) a vstřikování plynu (gas injection). Sekundární způsob těžby obecně funguje na principu, že se zvyšuje tlak v ložisku vtlačováním již vytěžené vody či plynu zpět do ložiska. Při metodě waterflooding se tedy voda vstřikuje

do ložiska pomocí řady injektážních vrtů k udržení tlaku. Vytěsněná ropa se akumuluje a těží pomocí řady těžebních vrtů. Metoda waterflooding však nezvládne extrahovat veškerý obsah ropy z ložiska. Důvod je takový, že se v rezervoáru ropy vyskytují heterogenity, a tudíž může voda proudit vysoce propustnými cestami, které existují mezi injektážními vrty a těžebními vrty. To zanechává několik oblastí ložiska nezatopených, nezasažených vodou (Osama a kol., 2020). Dohromady se pomocí primárních a sekundárních metod těžby zvládne vytěžit přibližně 25 % až 35 % ropy z ložiska (Kameš, 2012).

Po primární a sekundární fázi těžby ropy, stále zůstává nevytěženo významné množství ropy. Z tohoto důvodu byla zavedena **terciární fáze** těžby, jak jsme si již uvedli, známá také jako EOR, aby se podpořilo vytěžení další zbývající ropy z ložiska (Osama a kol., 2020). Pomocí terciárních metod můžeme zvýšit množství vytěžené ropy z ložiska o dalších 5 % až 15 %. Avšak tato čísla jsou jen průměr, celková vytěžitelnost se může u lehké a těžké ropy výrazně lišit. U lehké, se zvýšení výtěžnosti může pohybovat až kolem 80 %. Naopak u těžkých typů ropy to může být pouze 5% (Kameš, 2012). Obecný princip této metody je založený na tom, že využívá vhánění externích látek do ložiska, což má za následek zvýšení účinnosti těžby. EOR zahrnuje řadu metod, jako například chemické zaplavování (chemical flooding), tepelnou regeneraci (thermal recovery) a mikrobiální regeneraci (Osama a kol., 2020). Obrázek 8 představuje hlavní metody EOR.



Obrázek 8: Enhanced oil recovery. Zdroj Osama a kol., 2020

Různé metody EOR mají hlavní cíl zlepšit celkovou účinnost výtěžnosti ropy, která závisí na mikroskopické a makroskopické účinnosti vytěsnění. Takového zlepšení je dosaženo ovlivněním jedné nebo více z následujících možností: viskozita ropy, mezipovrchové napětí (IFT), smáčivost hornin a kapilární síly. Navíc EOR metody ovlivňují poměr mobility mezi vytěsňujícími a vytěsněnými tekutinami na příznivější hodnoty. V chemických metodách EOR se používá široká škála chemických látek, včetně povrchově aktivních látek, polymerů, zásad, iontově modifikované vody a nanočástic. Povrchově aktivní látky jsou v ropném průmyslu používány ve velkém měřítku, protože mají schopnost ovlivňovat rozhraní voda / ropa a vlastnosti horniny (Osama a kol., 2020).

Na začátek se pokusím jednoduše popsat princip, na kterém surfaktanty fungují. Uvedeme si například EOR metodu – Surfactant Flooding.

Metoda **Surfactant Flooding** zvyšuje produkci ropy tím způsobem, že dokáže snížit mezipovrchové napětí. Další vlastností této metody je, že zvyšuje mobilitu ropy a tím umožňuje lepší vytlačování ropy, za pomoci vstříkované vody. Surfaktanty obecně zlepšují smáčivost porézních hornin a umožňují, aby jimi protékala voda, čímž se rychleji vytlačuje více ropy (Envirofluid, 2014).

Nedávný vývoj v oblasti povrchově aktivních látek výrazně snížil koncentraci surfaktantů potřebnou pro efektivní těžbu ropy. Na počátku vývoje surfaktantů, v 70. a 80. letech 20. století, se k těžbě ropy používalo mezi 2-12 % koncentrací surfaktantů, což se v kombinaci s náklady na samotné povrchově aktivní látky ukázalo jako neúnosné. Nedávný pokrok a to jak v průzkumu, tak i v technologii povrchově aktivních produktů, snížil potřebu chemické koncentrace na hodnoty v rozmezí 0,1-0,5 %, což dramaticky snížilo množství potřebné chemické látky surfaktantu. Výroba surfaktantů v dnešní době také produkuje pokročilejší a bezpečnější produkty této skupiny EOR látek a to dokonce za nižší cenu, než tomu bylo v minulosti (Envirofluid, 2014).

Z hlediska větší šetrnosti vzhledem k životnímu prostředí je dobrou zprávou, že tyto nové pokroky v průzkumu a technologii přinesly zlepšení životního prostředí a lidského zdraví. Některé z nejnovějších a co víc, velmi účinných povrchově aktivních látek pochází z rostlinných zdrojů, jako je slunečnicový olej, kukuřičný olej a sójový olej (Envirofluid, 2014).

Například **surfaktant Envirofluid's Triple7** se skládá z volných mastných kyselin reagujících s aminem, s mastnými alkoholy, s estery a s voskovými estery, odvozených od frakcí sójového, kukuřičného a semenného oleje. Je navíc snadno biologicky odbouratelný, netoxický a zdravotně nezávadný. Triple7 je pokročilá forma neiontového surfaktantu, sestávající se z micel určených k extrakci ropy z ložisek a to v místech, kde primární, sekundární těžby a tradičnější EOR nejsou nadále účinné. Funguje na principu, že je ložisko zaplaveno povrchově aktivní látkou s nízkou koncentrací Triple7. Tím se sníží propustnost pole, dojde k překonání kapilárních sil, kohezních sil a bariéry konglutinační síly a tím dojde k usnadnění vytěžení ropy (Envirofluid, 2014).

Hlavní přednosti tohoto surfaktantu jsou:

- účinnost ve vrstvách s nízkou propustností
- dokáže vyvinout ultra nízké mezipovrchové napětí
- je efektivní v polích s vysokou slaností
- lze použít tam, kde jsou tradiční polymerní nebo alkalické produkty neúčinné
- je netoxický a zdravotně nezávadný
- efektivní i pokud je aplikován v nižších koncentracích

Další metoda EOR, kde se využije surfaktantů je například **Alkaline Displacement**. Závisí na chemické interakci alkálií, ropy a hornin. Po zavedení do ropného pole, alkalické činidlo reaguje s ropou a vytváří povrchově aktivní látky, které snižují mezipovrchové napětí. To umožňuje ropě efektivněji procházet porézní horninou (Envirofluid, 2014).

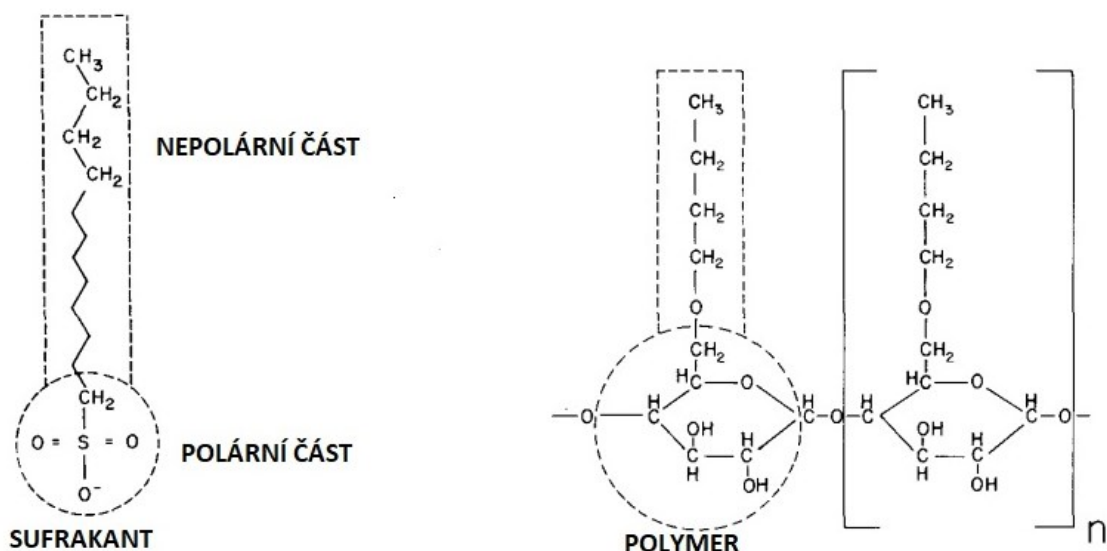
### 3.1 Obecná definice surfaktantů

Povrchově aktivní látky neboli surfaktanty, by se daly charakterizovat jako organické sloučeniny, které se skládají ze dvou charakteristických částí: z hydrofilní hlavy a z hydrofobního ocasu. Existují čtyři klasifikace povrchově aktivních látek. Ty jsou založeny na typu náboje existujícího na hydrofilní hlavě. Tyto klasifikace zahrnují neiontové (bez jakéhokoli náboje), aniontové (nesoucí záporný náboj), kationtové (nesoucí kladný náboj) a nakonec zwitteriontové povrchově aktivní látky (nesoucí záporný i kladný náboj). Obecně mají povrchově aktivní látky řetězovou strukturu, která

se připisuje zejména struktuře hydrofobního ocasu. Koncová skupina povrchově aktivní látky je v častých případech tvořena buď krátkým polymerním řetězcem, dlouhým uhlovodíkovým řetězcem, fluoruhlíkovým řetězcem nebo siloxanovým řetězcem. Na druhé straně je hlavní skupina tvořena částmi, jako jsou sulfáty, sulfonáty, polyoxyethylenové řetězce, alkoholy, karboxyláty nebo kvartérní amonné soli. Přítomnost těchto skupin určuje amfifilní povahu (látky, jenž mají současně jak hydrofilní, tak lipofilní vlastnosti) povrchově aktivní látky (Osama a kol., 2020).

Molekuly povrchově aktivních látek můžeme obecně rozdělit na lipofilní a lipofobní skupiny. Lipofilní skupina má dostatečnou rozpustnost v rozpouštědlech a udržuje dané molekuly (například ropu) uvnitř roztoku, zatímco lipofobní skupina není rozpustná v rozpouštědlech, protože má menší afinitu k molekulám rozpouštědla, a má tendenci vylučovat celé molekuly z roztoku (Negin a kol., 2017).

Tato lipofilní-lipofobní struktura je známá jako amfipatická struktura. Pokud síla způsobena lipofobní skupinou převládá, mají povrchově aktivní látky tendenci se koncentrovat na rozhraní různých materiálů, ze kterých pak uvolňují molekuly (v případě ropných ložisek ropu), kterou je pak možné vytěžit. Lipofilní skupina obvykle sestává z dlouhého uhlovodíkového řetězce. A molekula povrchově aktivní látky je schematicky znázorněna na obrázku č.9 (Negin a kol., 2017).



Obrázek 9: Struktura povrchově aktivní látky. Zdroj: Sharma a Shah, 1989

Povrchové vlastnosti surfaktantů jsou řízeny pomocí rovnováhy mezi jeho lipofilní a lipofobní složkou. Pokud povrchově aktivní látka obsahuje uhlovodíkový

řetězec s méně než 12 atomy uhlíku, je ve vodě rozpustná (polární část). Pokud je však délka uhlovodíkového řetězce větší než 14 atomů uhlíku, tyto sloučeniny jsou ve vodě nerozpustné, nerozpustné surfaktanty, protože se nerozpouští ve vodě díky dlouhým uhlovodíkovým řetězcům (nepolární část) (Negin a kol., 2017).

Vzhledem k povaze polární skupiny lze povrchově aktivní látky klasifikovat jako aniontové, kationtové a amfoterní nebo neionogenní. Z těchto typů jsou aniontové povrchově aktivní látky široce používány při těžbě ropy v důsledku jejich nižší adsorpce na horninách uložiště ropy ve srovnání s jinými typy povrchově aktivních látek (Negin a kol., 2017).

Koncept aplikace povrchově aktivních látek při zvýšení těžby ropy byl představen na počátku 20. let. Počáteční neúspěšné úsilí vedlo k vytvoření nové revoluční teorie související s možností výroby povrchově aktivních látek in situ. Tato myšlenka byla iniciována skutečností, že v ropném ložisku přirozeně existují naftenové kyseliny. Z počátku se však aplikace těchto látek i jejich výzkum nedařil. Zlom přišel až v 60. letech 20. století a následně v 80. letech 20. století. Od této doby výzkum ve využití povrchově aktivních látek výrazně pokročil (Negin a kol., 2017).

### **3.2 Podmínky využití surfaktantů**

Povrchově aktivní látky jsou obecně založeny na principu, že dokáží ovlivňovat procesy, které vedou ke zvýšení výtěžnosti ropy. To se děje prostřednictvím čtyř hlavních mechanismů. Jedná se o změnu smáčivosti (wettability alteration), o snižování mezipovrchového napětí (IFT - interfacial tension reduction), tvorbu pěny (foam generation) a emulzifikaci (emulsification) (Osama a kol., 2020).

Dále má použití surfaktantů svá pevně daná pravidla, která spočívají zejména v teplotě, salinitě, na koncentraci surfaktantů, obsahu pomocného rozpouštědla či pomocného surfaktantu. Také na přítomnosti přidaných chemických skupin, zeta potenciálu a pH, na přítomnosti dvojmocných iontů, tlaku, přítomnosti sulfonátu a karboxylátu, či na přítomnosti síranů.

Velmi důležité je z hlediska technických a ekonomických důvodů nutné povrchově aktivní látky charakterizovat. Proto je nejprve potřeba, před použitím jakýchkoli povrchově aktivních látek v aplikaci v praxi, zajistit jejich účinnost a stabilitu,

a to po celou dobu používání (Osama a kol., 2020). V této části práce proto tedy uvedu hlavní parametry, pomocí kterých se charakterizující povrchově aktivní látky.

### **3.2.1 Změna smáčivosti (*Wettability alteration*)**

Smáčivost se charakterizuje jako schopnost nebo tendence tekutiny se držet nebo se šířit na pevném povrchu a to v přítomnosti jiných nemísitelných tekutin. K tomuto typu adheze dochází v podstatě v důsledku různých sil, například van der Waalsových sil, elektrostatických a strukturálních sil, které způsobují stabilní distribuci tekutin v porézním médiu. V přítomnosti dvou kapalin se označí jako smáčecí fáze ta, která má nejsilnější přilnavost k povrchu. Pokud se zaměříme na pískovce a uhličitany, tak ty mají různé vlastnosti smáčivosti. Pískovce obecně vykazují smáčecí vlastnosti water-wet až intermediate-wet, čili v doslovném překladu jsou nasákové vodou až středně dobře nasákové vodou. Na druhou stranu, uhličitany často vykazují smáčecí vlastnosti na bázi intermediate-wet až oil-wet neboli středně dobře smáčivé vodou až smáčivé ropou. Ke změně smáčivosti hornin směrem k water-wet, bylo potřeba použít několika metod. Mezi tyto metody patří vstřikování povrchově aktivních látek, injektáž nanofluidů, zaplavování ložiska vodou s nízkým obsahem solí (low salinity waterflooding) a procesy tzv. tepelného zotavení (thermal recovery) (Osama a kol., 2020).

Tato vlastnost, tedy smáčivost hornin, má významný dopad na těžbu ropy z ložisek uhličitánů, které jsou většinou přirozeně frakturovány. Metoda Waterflooding se ve většině případech použije až po primárním a sekundárním způsobu těžby, aby tedy došlo k vytěžení další ropy z ložiska (Osama a kol., 2020).

V mnoha případech může kapilarita zadržovat ropu a není proto vždy možné aplikovat odpovídající tlakový gradient na frakturované karbonátové formace, ve kterých se vyskytuje ropa, tedy jsou smáčené ropou (fáze oil-wet). Důsledek toho je, že v těchto formacích zůstává vysoká hodnota nasycení ropy. Jak bude výtěžnost ropy z uhličitánů (např. křídý a dolomitu) vysoká, proto do značné míry závisí na změně smáčivosti. Toho lze dosáhnout vstřikováním právě vhodných povrchově aktivních látek (Osama a kol., 2020).

### **3.2.2 Mezifázové napětí (*IFT*)**

Udeagbara (2010) definuje IFT (Interfacial tension reduction) jako sílu, která existuje mezi molekulami na rozhraní mezi dvěma tekutinami. Následně IFT drží tyto



molekuly pohromadě. Povrchově aktivní látky mohou tyto síly snížit. Mezipovrchové napětí mezi uhlovodíky a molekulami vody způsobuje zvýšení kapilární síly, která hraje zásadní roli při zachycování uhlovodíků v porézním médiu. Proto se ke snížení mezifázového napětí používá injektáž povrchově aktivní látky. Studie ukázaly, že v nízkých koncentracích lze použít mnoho typů povrchově aktivních látek.

Udeagbara (2010) dále uvádí, že tato síla se často měří v dyn / cm a může být ovlivněna tlakem, teplotou a složením každé fáze. Karnanda a kol. (2013) uvádí, že snížení této síly na dostatečně nízkou hodnotu může výrazně zvýšit výtěžnost ropy. To je proto, že IFT vyvolává kapilární síly v porézním médiu, které jsou hlavně zodpovědné za zadržení uhlovodíků (ropy) ve formě zbytkové saturace.

Dosud prováděné studie ukázaly, že k tomu aby bylo dosaženo nízkého mezifázového napětí v hodnotách 10 dyn / cm nebo méně, lze použít spoustu typů povrchově aktivních látek, mající nízké koncentrace okolo 0,05 % až 0,2 %. Pokud na daném místě ložiska zasaženého surfaktantem není přítomna ropa, snižuje přítomnost surfaktantů povrchové napětí ve vodě. To z toho důvodu, že molekuly povrchově aktivní látky nahrazují části molekul vody na jejím povrchu. Přitažlivé síly, jenž působí mezi molekulami vody a povrchově aktivní látky, jsou menší než přitažlivé síly působící mezi samotnými molekulami vody. Poté dojde ke snížení kontrakční síly odpovědné za povrchové napětí. V systémech ve složení voda - ropa - povrchově aktivní látka, nahrazují molekuly povrchově aktivní látky některé molekuly ropy a vody a mění systém na rozhraní ropa – voda. Tento proces se označuje jako adsorpce povrchově aktivní látky. Dojde tedy k novému uspořádání molekul a toto nové uspořádání zahrnuje interakci mezi hydrofobními složkami povrchově aktivní látky a ropy na jedné straně rozhraní a mezi hydrofilními složkami povrchově aktivní látky a vodou na straně druhé. Ve skutečnosti je nová interakce na rozhraní ropa - voda výrazně silnější než interakce původní mezi vodou a ropou, jenž byla v této formě před přidáním povrchově aktivní látky. Důsledkem tohoto je mezipovrchové napětí sníženo (Osama a kol., 2020).

### **3.2.3 Použití pěny (Foam generation)**

Pěna by se dala charakterizovat jako disperze složená ze dvou tekutin: a to z plynu plynu a dále z vodného roztoku povrchově aktivní látky. Princip spočívá v tom, že je plyn v disperzi zachycen ve formě bublin, které jsou odděleny tenkými vrstvami kapaliny, kterým se říká lamely. Při generování pěny můžeme použít několik druhů plynů, jako

například oxid uhličitý, vzduch, dusík, zemní plyn a případně další typy. Problémy mohou nastat při vstřikování plynu do podpovrchového porézního média. Ty mohou být následující: tvorba heterogenit a nízká hustota či viskozita plynu, ve srovnání s kapalinami in-situ. Právě z toho důvodu byla do aplikací EOR zavedena pěna, protože poskytuje několik výhod. Zaprvé, pěna může zmírnit či zamezit problémům s viskozitou a snížit mobilitu plynů. Zadruhé, pěna se vyznačuje schopností blokovat některé z vrstev ložiska, primárně ty s vysokou propustností, a to ve prospěch vstřikování a směřování tekutin do méně propustných vrstev ložiska. Třetí výhodou je, že pěna může zvyšovat tzv. gradient postranního (bočního) tlaku, což snižuje účinek gravitace, a tím se snižuje tzv. fenomén gravitační segregace. Ve výsledku tyto tři výhody zvyšují rozsah v ložisku, který je zasažen injektovanými tekutinami. Vstřikování pěny se používá jako metoda řízení mobility za předpokladu, že metody těžby, jako jsou vstřikování plynu (gas injection), zaplavení polymerem (polymer flooding) nebo vstřikování vody a střídavého plynu (WAG) není možné účelně použít. K těmto situacím zpravidla dochází ve formacích s nepříznivými vlastnostmi, mezi které patří vysoká heterogenita, vysoká slanost nebo vysoká teplota, jenž ovlivňuje stabilitu polymeru. (Osama a kol., 2020).

### **3.2.4 Emulzifikace (Emulsification)**

Jedním z mechanismů, které mohou zvýšit výtěžnost ropy v terciární fázi těžby je emulzifikace. Emulze se obvykle tvoří při zaplavování alkalickými nebo povrchově aktivními látkami anebo současně zaplavováním alkalickými i povrchově aktivními látkami, a to za podmínek nízkého či ultranízkého IFT a v důsledku proudění tekutin v pórech hornin. Emulzifikace většinou zlepšuje výtěžnost ropy prostřednictvím dvou hlavních mechanismů, které jsou: (1) emulzifikace a unášení; a (2) emulzifikace a zachycení. V prvním případě emulzifikace a unášení, je IFT významně sníženo, což umožňuje emulgování kapiček ropy do vodné fáze. Poté jsou kapičky transportovány spolu s vodní fází. To znamená, že množství ropy se postupně generuje ve formě jemných částic. Mechanismus (1) emulze-unášení obvykle nastává, pokud vytvořené kapičky emulze mají velikost, která je stejná nebo menší než velikost pórů. Druhý mechanismus (2) emulzifikace a zachycení funguje tak, že v sobě zahrnuje tvorbu kapiček emulze, které ucpávají hrdla pórů a vodní kanálky. Ve výsledku je snížen poměr mobility vody k ropě a roztok povrchově aktivní látky je odkloněn do dosud nezasažených / nezaplavených oblastí, což zlepšuje plošnou a vertikální účinnost dosahu v ložisku. Tento efekt je

důležitý, zejména při produkci viskózních typů ropy, u kterých je špatná účinnost v dosahu zatopení vodou. Zajímavostí je, že pomocí tohoto mechanismu dochází k zachycení, i přesto, že IFT není dostatečně nízké, aby snížilo průměrnou velikost kapiček emulze pod velikost pórů hornin ložiska (Osama a kol., 2020).

### **3.2.5 Kritická koncentrace micel**

Jako micela se označuje agregovaná forma molekul povrchově aktivních látek, které jsou dispergovány v kapalném koloidu. Kritická koncentrace micel je koncentrace povrchově aktivní látky, nad kterou mohou vznikat micely. U kritické koncentraci micel se můžou náhle změnit některé fyzikálně-chemické vlastnosti roztoku (např. povrchové napětí, tepelná a elektrická vodivost, viskozita). Kritická koncentrace micel konkrétní povrchově aktivní látky je závislá na faktorech, jako například molekulární struktura povrchově aktivní látky (délka hydrofobního řetězce), slanost roztoku, tlakové podmínky, pH, iontové složení, teplota a další (Osama a kol., 2020).

Pro měření kritické koncentrace micel je v dnešní době k dispozici více než 30 metod. Radíme sem například metodu napětí povrchově aktivních látek, metodu solubilizace, metodu adsorpce barviva, a další. Tyto měřicí metody můžeme dělit na přímé a nepřímé. U přímých metod je pozorována změna některých vlastností roztoku povrchově aktivní látky. Kritická koncentrace micel se tedy určuje na základě diskontinuity pozorované na vlastnosti roztoku, jako je viskozita, elektrická vodivost, index lomu a osmotický tlak. U nepřímé metody se k nalezení kritické koncentrace micel dostaneme vypořádáním změny určité vlastnosti tzv. sondy (látky přidávané do roztoku povrchově aktivní látky) v reakci na změnu koncentrace povrchově aktivní látky. Mezi příklady takových metod patří spektrometrická metoda a voltametrická metoda. Měření IFT je další běžně používanou metodou pro stanovení kritické koncentrace micel u surfaktantů (Osama a kol., 2020).

### **3.2.6 Teplota**

Karnanda a kol. (2013) zjistili, že většina roztoků povrchově aktivních látek má teplotu bodu zákalu, nad kterou se roztok zakalí a měření mezifázového napětí nebo jiných parametrů se stává obtížným či až nemožným.

V případě povrchově aktivních látek je uváděn tzv. Krafftův bod (bod zákalu). Jedná se o teplotu, při které se povrchově aktivní látka stává neúčinnou. Na základě

struktury povrchově aktivní látky může být teplota bodu zákalu mezi 30 ° C a 160 ° C. Teplota může ovlivnit mezifázové napětí a kritickou koncentraci micel (CMC) povrchově aktivních látek (Karnanda a kol., 2013).

### **3.2.7 Krafftova teplota a Kraffův bod**

Důležitým parametrem, který je úzce spjat s kritickou koncentrací micel je Krafftova teplota ( $T_k$ ), která je známá také jako kritická teplota micel. Obecně se Krafftova teplota charakterizuje jako teplota tání hydratovaného pevného surfaktantu. Pod Krafftovou teplotou není možné vytvářet micely povrchově aktivní látky a povrchově aktivní látka má tendenci být nerozpustná. Při Kraffťově teplotě se ovšem rozpustnost povrchově aktivní látky prudce zvyšuje a další zvyšování teploty umožňuje tvorbu micel po dosažení hranice kritické koncentrace micel. Mezi metody, které se používají ke stanovení Kraffťovy teploty patří měření elektrické vodivosti roztoku povrchově aktivní látky určité koncentrace, při různých hodnotách teploty. Dalším souvisejícím pojem je Kraffův bod. Ten odkazuje na teplotu, při které se rozpustnost povrchově aktivní látky rovná kritické koncentraci micel. Kraffův bod můžeme určit experimentálně pomocí měření rozpustnosti. Pokud bychom hodnotu Kraffťova bodu měli vyjádřit pomocí průsečíků, tak odpovídá průsečíku mezi křivkou kritické koncentrace micel a křivkou rozpustnosti (Osama a kol., 2020).

### **3.2.8 Bod zákalu**

Bod zákalu se definuje jako teplota, při které vodné roztoky neiontových povrchově aktivních látek vykazují náhlé zakalení. Rozpustnost velké škály neiontových povrchově aktivních látek, jako jsou například polyethoxylované typy, závisí na vytváření vodíkových vazeb mezi hlavními skupinami povrchově aktivní látky a molekulami vody. Zvýšení teploty roztoku vede k oslabení těchto vazeb a dále vede k dehydrataci polyoxyethylenových řetězců, které se nacházejí v hlavních skupinách povrchově aktivní látky. Proto mají roztoky povrchově aktivních látek nad bodem zákalu tendenci procházet fázovou separací, tedy rozdělují se na dvě odlišné fáze. První fáze je fáze bohatá na povrchově aktivní látku, tudíž obsahuje vysokou koncentraci povrchově aktivní látky. Druhá fáze je ve větší míře vodná fáze, ta obsahuje nízkou koncentraci povrchově aktivní látky, ve srovnání s fází první. Fenomén zákalu neiontových povrchově aktivních látek, jako je AGES (alkoxylovaný glycidyl ether sulfonát), nepříznivě ovlivňuje jejich EOR-výkon v ložiscích ropy s vysokou teplotou. Roztoky povrchově aktivní látky AGES se po

dosažení teploty zákalu, která má nižší hodnoty v přítomnosti solí (NaCl), rozdělí na dvě fáze. Naštěstí lze tento problém zmírnit kombinací AGES s povrchově aktivní látkou, jako je IOS (vnitřní olefin sulfonát), což je aniontová povrchově aktivní látka. Je to z toho důvodu, že IOS vykazuje vyšší rozpustnost ve vodných roztocích NaCl se zvyšováním teploty (Osama a kol., 2020).

### **3.2.9 Hydrofilní - lipofilní rovnováha**

Dalším důležitým kritériem pro charakterizaci povrchově aktivních látek je tzv. hydrofilní - lipofilní rovnováha (HLB - hydrophile–lipophile balance). Toto kritérium měří míru, do jaké je povrchově aktivní látka lipofilní nebo hydrofilní. HLB je číslo na stupnici od 0 do 20, které naznačuje tendenci povrchově aktivní látky k rozpouštění buď v ropě nebo ve vodě. V tomto měřítku hodnota 0 koreluje s kompletně hydrofobní (lipofilní) molekulou, zatímco hodnota 20 koreluje s molekulou složenou výhradně z hydrofilních složek. Aby během těžby ropy došlo k vytvoření správných mikroemulzí, je třeba pro povrchy, které mají nízký obsah solí, zvolit povrchově aktivní látku s nízkým obsahem HLB. Na druhou stranu by měla být analogicky vybrána povrchově aktivní látka s vysokým HLB, pro formace mající vysoký obsah solí (Osama a kol., 2020).

### **3.2.10 Optimální salinita**

Obecně má slanost významný vliv na efektivitu využití povrchově aktivní látky. Ve většině případů má vysoká salinita nepříznivý účinek na účinnost povrchově aktivní látky. V ideální situaci by cílem mělo být mít optimální úroveň slanosti pro jakoukoliv konkrétní povrchově aktivní látku. Hirasaki a kol., (2008) definují optimální slanost jako slanost, při které se množství ropy a vody v daném místě lze vzájemně solubilizovat na mikroemulze, které mají stejné IFT mezi mikroemulzní fází a přebytečnou ropou nebo přebytečnou vodní fází (Hirasaki a kol., 2008).

Měření provedená autory Chou a Shah (1981) ukázala, že maximální výtěžnosti ropy je dosaženo, pokud slanost vody nebo jiné látky, se udržuje na optimální slanosti dané povrchově aktivní látky.

### **3.2.11 Koncentrace povrchově aktivní látky**

Vhodná koncentrace aktivní povrchové látky je nutná z pohledu umožnění micelizace, tedy shluku molekul ropy. Jestliže je tato koncentrace vyšší vzniká talkový efekt, kdy mezifázové napětí roste (Hirasaky a kol., 2008).

### **3.2.12 Pomocné rozpouštědlo nebo pomocné povrchově aktivní činidlo**

Hirasaki a kol. (2008) uvádí, že alkohol jako pomocné rozpouštědlo změkčuje povrchově aktivní látky na rozhraní ropa / voda a zvyšuje rychlost ekvibrace a tvorbu nízké viskozity mikroemulze. Nevýhodou užívání alkoholu je však skutečnost, že alkohol sníží solubilizaci ropy a vody v mikroemulzích.

Tuto nevýhodu lze kompenzovat použitím směsí rozpouštědel. Například Reed a Healy použili směsi alkoholových rozpouštědel se syntetickými alkyl / aryl sulfonáty a zjistili, že negativní účinky alkoholu byly potlačeny (Wu a kol., 2005).

Je však potřeba pamatovat, že tyto směsi musejí být připravovány velmi pečlivě, protože nevhodně zvolená směs může zvýšit salinitu, nevhodně změnit mezifázové napětí či ovlivnit solubilizaci ropy a vody v emulzi (Wu a kol., 2005).

V současné době je snaha nepoužívat tyto směsi a zaměřit se spíše na výběr vhodného surfaktantu, v případě jeho užití není třeba vytvářet žádné směsi. Množství surfaktantů, které je možné použít stále roste. Je však potřeba při jejich výběru věnovat značnou pozornost (Wu a kol. 2005).

### **3.2.13 Přidané chemické látky**

Wu a kol. (2005) uvádí, že ethylenoxid ( $C_2H_4O$ ) a propylenoxid ( $C_3H_6O$ ) bývají použity jako meziprodukty chemikálií v průmyslu pro různé aplikace, jako jsou fumiganty či ke sterilizaci potravinářských a nemocniční vybavení. Wu a kol. (2005) prokázali, že různá umístění ethylenoxidu (EO) a propylenu oxidu (PO) ve struktuře molekuly má za následek různé stupně hydrofilní a lipofilní aktivity.

Dále Hirasaki a kol. (2008) uvádějí, že přidání ethylenoxidu a propylenoxidu do chemické struktury povrchově aktivní látky eliminuje potřebu použití alkoholu jako rozpouštědla k dosažení mikroemulze s nízkou viskozitou a o velmi nízkém mezifázovém napětí.

Co a kol. (2015) tvrdí, že dosažení minimální hodnoty mezifázového napětí je možné dosáhnout přidáním ethylenoxidu do povrchově aktivní látky. Vodíková vazba mezi ethylenoxidem a vodou zvyšují interakční energii mezi solankou a ropou, a navíc pomáhá povrchově aktivní látce se adsorbovat jednodušeji na rozhraní voda-ropa.

Hirasaki a kol. (2008) zjistili, že přidání těchto aniontových ethoxidů ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ) zvyšuje toleranci povrchově aktivní látky k existenci dvojmocného iontu a také zvyšuje rozpustnost povrchově aktivní látky v prostředí s vysokou slaností. Autoři rovněž došli k závěru, že vyšší počet skupin ethoxidu zvyšuje stabilitu povrchově aktivní látky ve vodě.

#### **3.2.14 Zeta potenciál a pH**

Potenciál Zeta je základní vlastností při určování stability pro koloidní disperze a emulze. Tento potenciál vyjadřuje míru velikosti elektrostatického odpuzování / přitažlivosti mezi suspendovanými částicemi. Vyšší velikost elektrostatického odpuzování / přitažlivosti vede k vyšší stabilitě pro emulze (Behrens, 2013).

Behrens (2013) vysvětluje, že přidání kyseliny do emulze způsobí snížení velikosti potenciálu zeta až nakonec se stane neutralizovaným nebo dokonce pozitivním. Účinek je opačný pro přidání alkálie, která způsobí, že potenciál zeta bude stoupat.

Reakce pH je nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím potenciál zeta v emulzi. V současné době se uvádí, že nejvhodnější je z hlediska dlouhodobé stability povrchově aktivní látky držet pH emulze na mírně zásadité úrovni (Choi a kol., 2014).

Udržovat mírně zásadité prostředí je důležité z hlediska toho, že v kyselém prostředí dochází k nedostatečné mezifázové adsorpci povrchově aktivní látky na rozhraní ropy a vody. V důsledku toho dochází k agregaci částic a k následnému zmenšení povrchu molekuly povrchově aktivní látky a omezení jejich aktivních vlastností (Choi a kol., 2014).

#### **3.2.15 Dvojmocné ionty**

Přítomnost dvojmocných kationtů, zejména  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  je nežádoucí a měla by být udržována na nízké úrovni. Tyto kationty mají potenciál způsobit srážení povrchově aktivní látky, jenž může být výsledkem při blokování pórů. Systémy aniontových povrchově aktivních látek jsou citlivější na dvojmocné ionty než jednomocné ionty, zejména při nízké koncentraci povrchově aktivní látky (Choi a kol., 2014).

#### **3.2.16 Tlak**

K dispozici jsou pouze omezené informace o účincích tlaku na emulzní systémy povrchově aktivních látek. Hara a kol. (1999) uvádějí, že tlak může ovlivnit kritickou koncentraci micel, ale že vztah není lineární. Jejich měření totiž ukázala, že se zvyšujícím

tlakem došlo nejprve ke zvýšení kritické koncentrace micel a následně k prudkému snížení.

### **3.2.17 Sulfonát / karboxylát**

Hirasaki (2008) vysvětluje, že existence sulfonátové nebo karboxylátové látky zvyšuje dlouhodobou stabilitu povrchově aktivních látek při vyšších teplotách. Hara a kol. (1999) to navíc vysvětlují tak, že sulfonát může pomoci v případě vysoké slanosti či při větším výskytu dvojmocných iontů. Doporučuje však aplikaci sulfonátu pro teplotu kolem 50 °C. Choi a kol. (2014). uvádějí, že stejné účinky, jako sulfonát má i karboxylát.

### **3.2.18 Síraný**

Choi a kol., (2014) uvádí, že sulfátová vazba v molekulární struktuře povrchově aktivní látky způsobí, že molekuly jsou vysoce citlivé na teplotu. To má za následek hydrolyzu nebo další permanentní degradaci molekul na nereaktivní. Proto nejsou vhodné povrchově aktivní látky se sulfátovými složkami.

## **3.3 Adsorpce povrchově aktivní látky na ložisko**

Během procesů zaplavování ložiska (flooding process) roztokem surfaktantů, dochází k zadržení povrchově aktivní látky v porézním médiu na základě tří hlavních mechanismů. Na srážení, adsorpci a zachycování fází. Srážení povrchově aktivní látky a zachycování fází může být eliminováno výběrem vhodné povrchově aktivní látky, jenž toleruje teplotu a slanost. Naproti tomu, adsorpce povrchově aktivní látky na horninu v ložisku nemůže být zcela eliminována, ale může být pouze minimalizována. Proces adsorpce snižuje koncentraci povrchově aktivní látky v injektovaném roztoku, což nepříznivě ovlivňuje jeho schopnost snižovat IFT na rozhraní ropa - voda. Účinnost povrchově aktivní látky, která by měla vést ke zvýšení výtěžnosti, tedy k mobilizaci uvězněné ropy v ložisku, je nepříznivě ovlivněna tímto adsorpčním procesem, což vede k významným ekonomickým problémům (Osama a kol., 2020).

V ropných ložiscích na bázi intermediate až oil-wet může naproti tomu hrát adsorpce povrchově aktivní látky příznivou roli, a to při změně smáčivosti. K tomuto jevu dochází, pokud jsou molekuly povrchově aktivní látky adsorbovány na místech, kde byla ropa desorbována procesem tzv. zaplavení (flooding process). Následkem toho je zabráněno dalším interakcím mezi ropou a povrchem horniny. To vede k tomu, že je



smáčivost hornin změněna na bázi water-wet. Bohužel, nadměrná adsorpce povrchově aktivních látek snižuje jejich koncentraci ve vodné fázi a nepříznivě ovlivňuje účinnost procesů EOR, v našem případě povrchově aktivní látky. Například použití kationtových povrchově aktivních látek v uhličitanech vykazuje pozitivní vliv na smáčivost. Na druhou stranu, kationtové povrchově aktivní látky vykazují silnou adsorpci v pískovcích, a proto by neměly být použity v pískovcových ložiscích (Osama a kol., 2020).

Existuje několik faktorů, které ovlivňují adsorpci povrchově aktivní látky na horniny ložiska. Mezi tyto faktory patří typ povrchově aktivní látky, povrchový náboj horniny, teplota, pH a slanost (Osama a kol., 2020).

### **3.4 Kritéria screeningu povrchově aktivní látky**

Pro celý proces zvyšování výtěžnosti ropy je velmi důležité, aby byly povrchově aktivní látky vhodně zvoleny a optimalizovány vzhledem k podmínkám ropného ložiska. Obvykle se tato problematika řeší pomocí screeningu povrchově aktivních látek. Obecně je to náročný proces, jenž vyžaduje čas a materiální zdroje. Můžeme uvést dva základní důvody, proč je screening surfaktantů tak obtížným úkolem. Zaprvé, většina typů povrchově aktivních látek je vysoce ovlivněna podmínkami, které panují v ropném ložisku a závisí to také na typu hornin, které se v ložisku vyskytují. Zadruhé, existuje nezměrné množství povrchově aktivních látek, které mají potenciál být použity pro EOR. To jsou všechno příčiny toho, proč je tak náročné začít s určitou skupinou povrchově aktivních látek, jež mají být podrobeny screeningu (Osama a kol., 2020).

Primárním cílem screeningových studií povrchově aktivních látek je identifikovat účinné surfaktanty, které jsou stabilní za normálních a také za více náročných, až drsnějších podmínek v ložisku. Mimo to mohou tyto studie předvídat technické problémy a poskytnout řešení těchto problémů dříve, než k nim dojde během aplikací v terénu. Aby byl surfaktant vhodný kandidát pro chemický EOR, musí mít následující vlastnosti: (1) tolerance vůči slanosti či tvrdosti ropného rezervoáru, (2) tepelná stabilita při teplotě ložiska; (3) schopnost snížit IFT na hodnoty 0,01 až 0,001 dynu / cm za podmínek ložiska; (4) účinnost při nízkých koncentracích (0,1 až 0,3 %); (5) nízká adsorpce na horninu (méně než 1 mg / g horniny); (6) kompatibilita s jinými přísadami (polymery, zásady,

atd.), které jsou případně začleněny do EOR; a (7) komerční dostupnost za rozumnou cenu (Osama a kol., 2020).

Na základě uvedených předchozích kritérií můžeme provést screening povrchově aktivní látky. Nejprve by měla být za podmínek rezervoáru zkoumána kompatibilita kandidátských povrchově aktivních látek s polymery a jinými přísadami, pokud jsou přítomny. Dále provedeme testy fázového chování při teplotě a slanosti ložiska, aby se vyhodnotila dlouhodobá stabilita kompatibilních povrchově aktivních látek. Mezi běžné příklady těchto testů patří skenování stability a slanosti ve vodě. Následně se vyhodnotí účinek zvolených povrchově aktivních látek na parametr IFT mezi ropou a solankou. Dále se měří adsorpce povrchově aktivní látky na horninu ložiska. Nakonec se experimenty se zaplavláním - tzv. core-flooding - provádějí za podmínek ropného rezervoáru za použití povrchově aktivních látek, které vykazují přijatelnou tepelnou stabilitu, toleranci vůči solím, nízkou adsorpci a nízkou IFT. Na základě výtěžnosti ropy a dalších laboratorních výsledků a zvážení nákladů na povrchově aktivní látky lze učinit rozhodnutí týkající se pilotních zkoušek a poté polní aplikace surfaktantů (Osama a kol., 2020).

### 3.5 Vybrané povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky jsou klasifikovány na základě jejich hydrofilních vlastností jako:

- 1) Aniontové – obsahují záporně nabitě jádro. Většinou se používají v pískovcových ložiscích, kvůli jejich nízké ceně a dobrým vlastnostem těchto ložisek.
- 2) Kationtové – obsahují kladně nabitě jádro. Používají se více v karbonátových ložiscích. Jsou dražší.
- 3) Neiontové – nemají kladně ani záporně nabitě jádro. Používají se hlavně jako pomocné povrchově aktivní látky, protože jsou méně citlivé na slanost.
- 4) Další typy, jako jsou bioaktivní povrchově aktivní látky.

#### 3.5.1 Aniontové povrchově aktivní látky

##### 3.5.1.1 Alkylarylsulfonáty

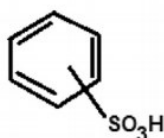
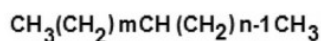
Showell (1997) uvádí, že alkylarylsulfonáty byly uvedena na trh poprvé v Evropě ve 60. letech 20. století a staly se hlavní průmyslově vyráběnou povrchově aktivní složkou. Proces výroby této povrchově aktivní látky zahrnuje reakci mezi benzenem a

propylen-tetramerem, která tvoří alkylaryl. V návaznosti na to sulfonací alkylarylu vznikají alkylarylsulfonáty. Největší nevýhodou těchto povrchově aktivních látek je jejich biologická nerozložitelnost.

Hirasaki a kol. (2008) zkoumali účinky salinity v procesu EOR pomocí C9, C12 a C15 ortho-xylen sulfonátu z této skupiny povrchově aktivních látek. Povrchově aktivní látky použité v tomto výzkumu byly vyrobeny z oligomerů propylenu. Injektáží při různé slanosti dospěli autoři k závěru, že kontinuální vstřikování každé povrchově aktivní látky při její optimální slanosti může vést k nejvyšší efektivitě.

Největší výhoda těchto povrchově aktivních látek je jejich schopnost přizpůsobit se na základě podmínky ložiska. Kromě toho ve srovnání s jinými komerčně dostupnými povrchově aktivními látkami jsou dostupné na trhu za nízkou cenu.

Showell (1997) dále vysvětluje, že alkylarylsulfonátová rodina látek je dostatečně stabilní paleta materiálů, které zůstávají stabilní při teplotách vyskytujících se v ložiscích ropy. Nicméně, nejsou příliš stabilní a efektivní v případě vysoké salinity nebo dvojmocných iontů. Struktura alkylarylsulfonátu je zobrazena na obrázku č.10.



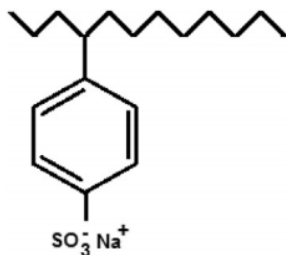
Obrázek 10: Struktura alkylarylsulfonátu. Zdroj: Negin a kol. (2017)

#### 3.5.1.2 Alkylbenzensulfonát

Oya a kol. (2008) uvádějí, že alkylbenzensulfonát je skupina aniontových povrchově aktivních látek a podkategorie alkylarylu sulfonátu se záporně nabitou hydrofilní skupinou. Sulfonátová skupina zvyšuje odolnost povrchově aktivní látky vůči rostoucí teplotě. Tato povrchově aktivní látka je toxická pro vodní prostředí a toxicita se zvyšuje se zvyšováním slanosti nebo tvrdosti vody.

Oya a kol. (2008) dále hodnotili výhody této rodiny povrchově aktivních látek v procesu EOR. Všiml si, že se zvyšuje počet uhlíků v alkylovém řetězci a snižují se

hodnoty kritické koncentrace micel. Navíc, tato rodina povrchově aktivních látek je schopna snížit mezifázové napětí mezi vodou a ropou. Struktura tohoto surfaktantu je uvedena na obrázku č.11.

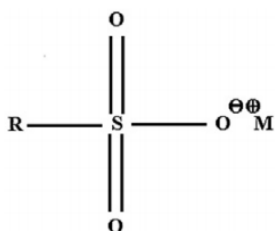


Obrázek 11: Struktura alkylbenzensulfonátu. Zdroj: Negin a kol. (2017)

### 3.5.1.3 Alkylsulfát

Alkylsulfát je další rodina aniontových povrchově aktivních látek. Podle Negin a kol. (2017) jsou běžné příklady z této rodiny povrchově aktivních látek například laurylsulfát sodný, dodecylsulfát sodný a oktylsulfát sodný, avšak může se jednat o jakýkoliv hydrofobní uhlovodíkový řetězec.

Tato skupina povrchově aktivních látek se biologicky odbourává opravdu snadno. Existence sulfátové skupiny činí povrchově aktivní látku hydrofilní a rozpustnou ve vodě, nicméně protože sulfátová skupina je citlivá na teplotu, se povrchově aktivní látka stane nerozpustnou ve vodě při zvýšených teplotách (Oya a kol., 2008). Struktura alkylsulfátu je zobrazena na obrázku č.12.



Obrázek 12: Struktura alkylsulfátu. Zdroj: Negin a kol. (2017)

#### 3.5.1.4 *N-ethoxy sulfonát*

Podle Sharma a kol. (2013) je n-ethoxysulfonát rodina aniontových povrchově aktivních látek s bodem zákalu nad 100 ° C. Existence sulfonátu zvyšuje stabilitu povrchově aktivních látek i při vyšších teplotách a rovněž zvyšuje odolnost proti přítomnosti solí.

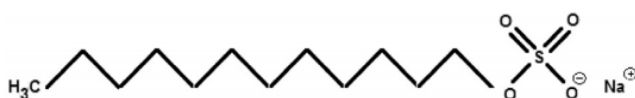
Sharma a kol. (2013) dále uvádí, že na rozdíl od jiných aniontových povrchově aktivních látek tyto povrchově aktivní látky jsou stabilní a rozpustné při vstřikování vysoce slaných solanek s vyšší teplotou. Účinnost těchto povrchově aktivních látek se však snižuje s přítomností dvojmocných kationtů jako je  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### 3.5.1.5 *Dodecylsulfát sodný (SDS)*

Tento aniontový surfaktant je jedním z nejpopulárnějších surfaktantů, který patří do alkylsulfátové skupiny. Výzkum ukazuje, že tato povrchově aktivní látka je jedním z nejlepších surfaktantů používaných při EOR (Esmaeilzadeh a kol., 2014).

Tato skupina látek snižuje mezifázové napětí a udržuje vhodnou kritickou koncentraci micel. Bod zákalu této povrchově aktivní látky je vyšší než 100 ° C (Esmaeilzadeh a kol., 2014).

Podle Neginiho a kol. (2017) přítomnost této sulfátové skupiny činí povrchově aktivní látku citlivou na teplota a její efektivita s teplotou nad 100 °C klesá. Struktura této povrchově aktivní látky je uvedena na obrázku č.13.



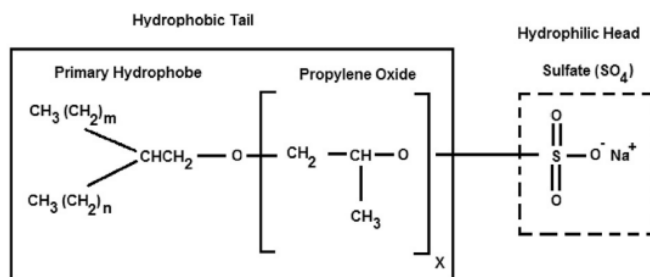
Obrázek 13: Struktura dodecylsulfátu sodného (DSD) Zdroj: Negin a kol. (2017).

#### 3.5.1.6 *Alkohol Propoxy Sulfát (APS)*

Esmaeilzadeh a kol. (2014) uvádějí, že tato povrchově aktivní látka je jednou z hlavních povrchově aktivních látek používaných při laboratorních zkouškách a má velmi nadějně vlastnosti. Struktura této aniontové povrchově aktivní látky sestává z hydrofobní hlavy, kterou je C16-17 rozvětvený alkohol a sedm propylenoxidových skupin.

Esmaeilzadeh a kol. (2014) dále zjistili, že tato povrchově aktivní látka funguje dobře při použití v kombinaci s vnitřním olefin sulfonátem (IOS) a bylo dosaženo 30 % zvýšení výtěžnost po injekci povrchově aktivní látky v terciárním stupni těžby. Obecně

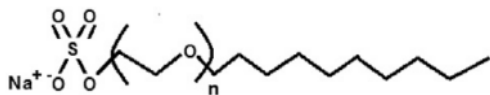
je tato povrchově aktivní látka stabilní při zasolení do 6 000 ppm s optimální slaností 4500 ppm. Jedinou nevýhodou tohoto surfaktantu je existence síranové skupiny, díky nimž je citlivý na teplotu. Tento surfaktant je uveden na obrázku č.14.



Obrázek 14: Struktura alkohol propoxy sulfátu (APS). Zdroj: Negin a kol. (2017)

#### 3.5.1.7 Alkyl (nebo alkohol) ethoxy sulfát (AES)

Tato aniontová povrchově aktivní látka je stabilní při vysokém pH a slanosti v přítomnosti alkálií a při teplotách až 83 ° C po dlouhou dobu, a to i za přítomnosti dvojmocných iontů (Negin a kol., 2017). Struktura surfaktantu je uvedena na obrázku č.15.



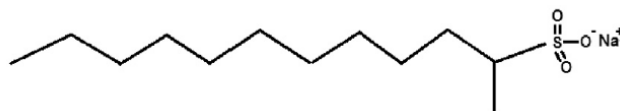
Obrázek 15: Struktura alkyl ethoxy sulfátu (AES). Zdroj: (Hirasaki et al., 2008)

#### 3.5.1.8 Alfa-olefin sulfonát (AOS)

Tato skupina povrchově aktivních látek s obecným chemickým vzorcem R-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -SO<sub>3</sub> Na, R = C10-20 je komerčně známá jako lineární alfa olefinsulfonát sodný. Tato látka byla podrobena řadě výzkumů a výsledky ukázaly, že tato rodina povrchově aktivních látek funguje zvláště dobře v přítomnosti dvojmocných iontů a má vysokou rychlost biodegradace (Hirasaki et al., 2008).

Hirasaki et al., (2008). uvádějí, že počet atomů uhlíku ve struktuře těchto povrchově aktivních látek se pohybuje mezi 10 a 20. Nejběžněji mají tyto látky 14 až 16 uhlíků.

Mezi výhody těchto látek patří, že jsou stabilní v širokém rozsahu pH, a vykazují dobrou pěnicí a detergentní schopnost i při existenci tvrdé vody. Kromě toho poskytují přiměřenou odolnost vůči kyselinám a mohou být spotřebovány při emulzní polymeraci (Hirasaki et al., 2008). Molekulární struktura alfa-olefin sulfonátu (AOS) je zobrazena na obrázku 16.



Obrázek 16: Molekulární struktura alfa-olefin sulfonátu (AOS).. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008).

#### 3.5.1.9 Alfa olefin sulfát

Tato povrchově aktivní látka je velmi podobná AOS a využívá se pro stejné procesy EOR. Ovšem existence sulfátové skupiny omezuje její použití v ložisku ropy kvůli jeho tepelné citlivosti. Tato nestabilita nastává kvůli slabosti vazby C-O-S (Hirasaki et al., 2008).

#### 3.5.1.10 Alkylpolyalkoxyalkylsulfonát nebo alkyl arylpolyalkoxy Alkylsulfonát

Tato povrchově aktivní látka je vhodná zejména pro použití v kombinaci se solankou o vysoké slanosti. Stálost této látky je až do slanosti 70 000 ppm a do 220 000 ppm v případě, že jsou v roztoku přítomné dvojmocné ionty (Hirasaki et al., 2008).

Sulfonátová skupina navíc zvyšuje odolnost povrchově aktivních látek proti vysoké teplotě prostředí, a to až do 150 °C a umožňuje vytvářet stabilní pěny při vyšších teplotách. Další předností této povrchově aktivní látky je to, že funguje velmi dobře i v kombinaci s jinou povrchově aktivní látkou, jako je ropný sulfonát, alkylsulfonát nebo alkylarylsulfonát (Hirasaki et al., 2008).

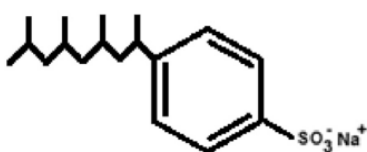
Počet alkoxy skupin určuje rozpustnost povrchově aktivní látky v roztoku, zejména citlivost na teplotu a počet těchto skupin má vliv na stabilitu této látky. Platí, že čím vyšší počet, tím je látka stabilnější (Hirasaki et al., 2008).

#### 3.5.1.11 Rozvětvený alkylbenzensulfonát

Tato látka se nejčastěji označuje jako C15-18 BABS/C16-18 BABS, respektive výše uvedené označení určuje dvě látky nejčastěji využívané v praxi z této široké

skupiny. Tato skupina je klasifikována jako aniontová povrchově aktivní látka s podobným chováním jako lineární alkylbenzensulfonát, jež byl vysvětlen dříve (Hirasaki et al., 2008).

Existence sulfonátové skupiny zvyšuje dlouhodobou stabilitu povrchově aktivní látky při vysoké teploty ložiska. Ve srovnání s lineárním alkylbenzenem sulfonátem, je však tato látka dražší a biodegraduje se pomaleji. Jeho aplikace proto na celém světě klesá. Molekulární struktura této látky je uvedena na obrázku 17 (Hirasaki et al., 2008).

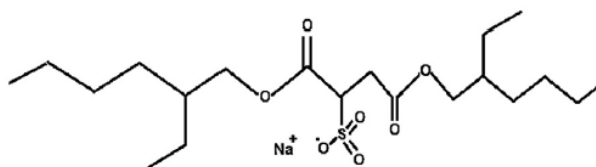


Obrázek 17: Molekulární struktura rozvětveného benzensulfonátu. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008).

#### 3.5.1.12 Docusat sodný

Dang et al. (2012) uvádějí, že se jedná o aniontovou povrchově aktivní látku s chemickým vzorcem  $C_{20}H_{37}NaO_7S$ . Výsledky šetření prováděného výzkumnými pracovníky ukázaly, že tato látka je vhodná pro využití v rámci metod EOR zejména u ložisek, které se nijak nevymykají z průměru.

Ovšem, pokud je tato látka navíc v kombinaci s polymerem, zvyšuje viskozitu ropy. Navíc tato látka je stabilní i při teplotách nad 100 °C a má tak značný pozitivní vliv na efektivnost metod EOR. Molekulární struktura docusatu sodného je uvedena na obrázku 18.

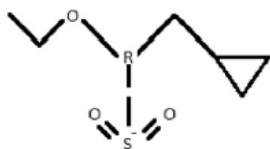


Obrázek 18: Molekulární struktura docusatu sodného. Zdroj: Dang et al. (2012).



#### 3.5.1.13 Ethoxy nebo propoxy glycidyl sulfonáty

Hirasaki et al. (2008) uvádějí, že tato aniontová povrchově aktivní látka má vysokou rozpustnost v širokém rozsahu solí. Tato látka je navíc odolná až do teploty 120 °C a rovněž snáší vyšší slanost. Molekulární struktura této látky je uvedena na obrázku 19.

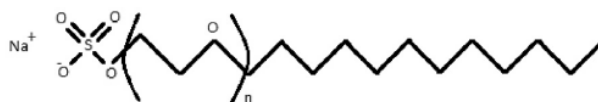


Obrázek 19: Molekulární struktura ethoxyglycidylsulfonátu. Zdroj: Hirasaki et al. (2008)

#### 3.5.1.14 Alkylether sulfáty

Alkylether sulfáty vykazují lepší stabilitu ve vodě ve srovnání s vnitřními olefinsulfonáty (Co et al., 2015). Existence síranu ve struktuře této látky ji činí velmi citlivou na vysokou teplotu. Což je hlavní nevýhoda této látky. Mezi další patří rovněž i nízká stabilita v případě vyšších slaností. Proto se tato látka v čisté podobě příliš v praxi nevyužívá.

Nicméně, přidáním další ethoxy skupiny do její struktury se zvyšuje stabilita této povrchově aktivní látky při vysoké slanosti a vysoké teplotě prostředí. Avšak použití těchto povrchově aktivních látek v podmínkách při teplotě vyšší než 120 °C a salinitě vyšší než 180 000 ppm se nedoporučuje (Co et al., 2015). Molekulová struktura látky je zobrazena na obrázku 20.



Obrázek 20: Molekulární struktura ether sulfátu. Zdroj: Co et al. (2015)

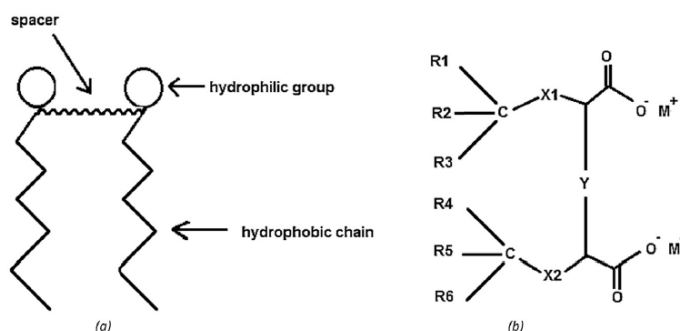
#### 3.5.1.15 Guerbet alkoxy sulfát

Co et al. (2015) uvedli, že esterová vazba síranu ve struktuře této aniontové povrchově aktivní látky by mohla být hydrolyzována při teplotách nad 60 °C nebo v prostředí s nízkým nebo neutrálním pH. Což tuto látku výrazně omezuje v jejím použití.

Nicméně, pokud je tato látka kombinovaná s alkáliemi, pak se stává mnohem stabilnější při vyšších teplotách i při vyšších slanostech. I přesto tato látka není v praxi příliš využívána.

#### 3.5.1.16 Aniontové povrchově aktivní látky Gemini

Pokud jde o aplikaci povrchově aktivních látek Gemini v EOR, práce Gao et al. (2013) je jedním z vrcholů v této oblasti. Tito vědci zkoumali účinek povrchově aktivních látek Gemini. Jedná se o skupinu povrchově aktivních látek, které jsou stabilní při vysokých teplotách i vysokých slanostech (teploty vyšší než 120 °C a slanost vyšší než 200 000 ppm). To z těchto látek dělá vhodné kandidáty na použití v širokém spektru vlastností ropných nalezišť. Molekulová struktura těchto látek je zobrazena na obrázku 21.



Obrázek 21: (a) - Molekulární struktura aniontového surfaktantu Gemini, (b) - Molekulární struktura jednoho aniontového surfaktantu Gemini. Zdroj: Gao et al. (2013)

#### 3.5.1.17 Interní olefin sulfonát (IOS)

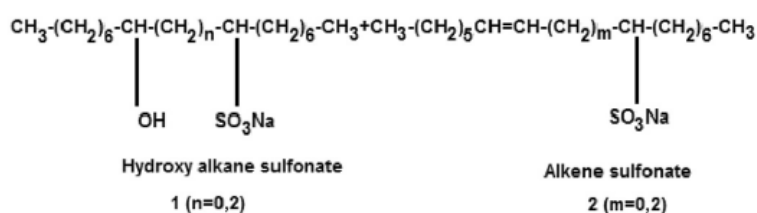
Tato aniontová povrchově aktivní látka může mít řetězec dlouhý C15-C18 či C24-C28. Přičemž na tomto řetězci je celá řada „odboček“, které umožňují navázání alkoholu, který slouží jako pomocné rozpouštědlo (Levitt et al., 2006).

Levitt et al. (2006) prokázali, že přítomnost sulfonátové skupiny v této sloučenině zvyšuje stabilitu při vyšší teplotě ložiska a dělá IOS stabilní dokonce i při vysoké teplotě až do 200 °C.

Levitt et al. (2006) ve svém článku uvádějí tuto povrchově aktivní látku jako jednu z hlavních povrchově aktivních látek používaných při metodách EOR. Tato látka je totiž stabilní ve vodním prostředí, snáší vysoké teploty i vysokou slanost, a navíc je dobře použitelná i při nízkých teplotách, kdy se její účinnost příliš nesnižuje.

Levitt et al. (2006) dokonce uvádějí, že při nízkých teplotách (pod 60 °C) je tato látka účinnější než při teplotách vyšších. Autoři navíc uvádějí, že se jedná o látku vhodnou do pískovcových ložisek, kde je její efektivita použití o 30 % vyšší než v jiných typech ložisek.

Levitt et al. (2006) dále uvádějí, že v přítomnosti dvoumocných iontů však dochází ke snížení účinnosti této látky. Je tak třeba se podle autorů vyvarovat současného využití této látky a dvoumocných iontů. Molekulární struktura této látky je zobrazena na obrázku 22.



Obrázek 22: Molekulární struktura interního olefin sulfonátu. Zdroj: Levitt et al. (2006)

#### 3.5.1.18 Sulfonovaný, ethoxylovaný alkohol nebo alkylfenol

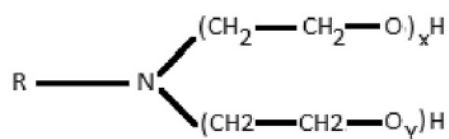
Jedná se o povrchově aktivní látku, která byla navržena na použití v případě extrémní slanosti a rovněž za přítomnosti dvoumocných iontů, jako je vápník či hořčík. Přítomnost sulfonátové skupiny zvyšuje odolnost této povrchově aktivní látky vůči teplotě a slanosti (Levitt et al., 2006).

Chemický vzorec této sloučeniny je následující (Levitt et al., 2006):



#### 3.5.1.19 Ropný sulfonát sodný

Jedná se o skupinu povrchově aktivních látek, které se vyznačují zejména tím, že mají nízkou stabilitu v případě tvrdé vody, a navíc jsou nestabilní i v případě minimálního výskytu dvoumocných iontů. V praxi se tak tyto látky příliš nevyužívají (Levitt et al., 2006). Molekulární struktura této látky je zobrazena na obrázku 23.



Obrázek 23: Molekulární struktura ropného sulfonátu sodného. Zdroj: Levitt et al. (2006)

#### 3.5.1.20 TDA-9PO-sulfát

Tato povrchově aktivní látka je poměrně hojně využívána v rámci metod EOR a lze se s ní setkat pod obchodním názvem Petrostop. Tato látka byla vyvíjena s cílem vyvinout povrchově aktivní látku stabilní při jakékoli koncentraci solí. Což se také povedlo a tato látka se tak vyznačuje vysokou odolností vůči rozpuštěným solím a do koncentrací výše mnoha set tisíc ppm. Je však méně stabilní při teplotách nad 60 °C (Levitt et al., 2006).

Chemický vzorec je následující:



#### 3.5.1.21 Alkylalkohol propoxylovaný síran

Wu et al. (2010) uvádějí, že tato aniontová povrchově aktivní látka je efektivní kandidát na EOR. Je schopna snížit IFT i při nízkých hodnotách koncentrace bez pomoci pomocných povrchově aktivních látek nebo zásad. Některé modifikace z této rodiny fungují dobře při snižování hodnoty IFT i v ložiscích, která jsou typická vysokou slaností.

V případě pískovcových ložisek však tato látka není tak účinná, jako v případě jiných typů ložisek, a navíc síranová skupina snižuje toleranci vůči teplotám. Tyto látky jsou tak využitelné pouze v případě teplot do 60 °C (Wu et al., 2010).

Chemický vzorec látky je následující (Wu et al., 2010):



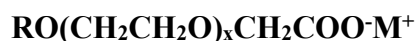
### 3.5.2 Neiontové povrchově aktivní látky

#### 3.5.2.1 Alkyletoxykarboxylovaný

Levitt et al. (2006) uvádí, že tato povrchově aktivní látka působí neiontově při neutrálním pH a aniontově při alkalickém pH. Levitt et al. (2006) dále uvádějí, že kombinace ethoxy a karboxylátové skupina zvyšuje rezistivitu této povrchově aktivní

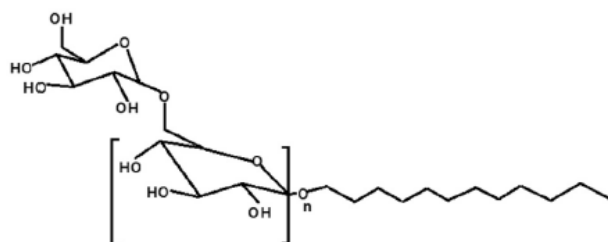
látky k vysokým teplotám a vysokým slanostem. Existence ethoxy, a to i za přítomnosti dvoumocných iontů. Tato látka snižuje IFT a rovněž vede k vyšší odolnosti vůči vysokým teplotám.

Chemický vzorec této látky je následující (Levitt et al., 2006):



### 3.5.2.2 Alkyl Polyglykosid (APG)

Jedná se o neiontovou povrchově aktivní látku určenou pro prostředí s vysokou slaností a vysokými teplotami. Zejména, pokud je k této látce přidáno rozpouštědlo, které prodlouží řetězec uhlíku na C14, vykazuje tato látka až podivuhodně vynikající vlastnosti. Je totiž stabilní při teplotách nad 80 °C, při slanosti nad 200 000 ppm a v přítomnosti vysokého množství dvoumocných iontů (Santa et al., 2011). Molekulární struktura této látky je zobrazena na obrázku 24.



Obrázek 24: Molekulární struktura alkylpolyglykosidu (APG). Zdroj: Santa et al. (2011)

### 3.5.2.3 NEODOL

Jedná se o velkou skupinu povrchově aktivních látek neiontového charakteru, které se liší počtem uhlíku a tím se odlišují i jejich vlastnosti. Typické pro všechny tyto látky je, že jsou hydrofobní a jsou velmi efektivní při nízkých teplotách do 50 °C. Těmto látkám nevadí ani vysoká slanost, kterou snášejí velmi dobře. Navíc, pro zvýšení odolnosti vůči solím je možné přidat k této látce ethylenoxid, který zvýší její stabilitu. Tyto látky jsou tak především určeny pro ložiska s nízkou teplotou a pro metody EOR využívajících silně slané solanky (Barzegar et al., 2012).

Chemický vzorec těchto látek je následující (Barzegar et al., 2012):



#### 3.5.2.4 NEODOL 67 propoxylovaný sulfát (N67-7POS)

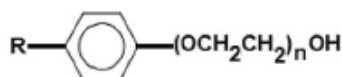
Jedná se hydrofobní povrchově aktivní látku, která obsahuje 7 propylenoxidových skupin. Tato povrchově aktivní látka je odvozena od výše uvedené látky NEDOL. Rozdíl je v tom, že k této látce byla přidána sulfátová skupina, která měla zvýšit její odolnost proti teplotám. To se podařilo. Jinak si tato látka zachovává stejné vlastnosti jako látka NEDOL (Hirasaki et al., 2008).

Chemický vzorec této látky je následující (Hirasaki et al., 2008):



#### 3.5.2.5 Nonylphenol „N“ ethoxylát

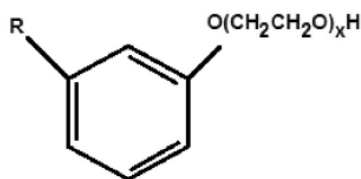
Jedná se o neiontovou povrchově aktivní látku, která dobře snáší teploty nad 100 °C a je vhodná zejména do ložisek uhličitánové povahy. Další její předností je, že snáší slanost nad 200 000 ppm a přítomnost dvoumocných iontů. Nevýhodou této látky je, že nelze používat v kombinaci s jinou povrchově aktivní látkou, ať už iontové či neiontové povahy, jelikož negativně ovlivňuje jejich vlastnosti (Hirasaki et al., 2008). Molekulární složení látky je uvedené na obrázku 25.



Obrázek 25: Molekulární struktura nonylfenol „N“ ethoxylátu. Zdroj: Hirasaki et al. (2008).

#### 3.5.2.6 Polyethoxylované alkylfenoly

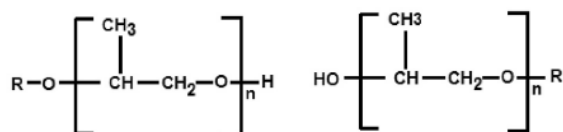
Jedná se o další povrchově aktivní látku vyvinutou pro situace, kdy by měla odolávat vysokým slanostem. Nicméně to, že tato látka odolává opravdu vysokým slanostem (statisíce ppm) je vykoupeno tím, že je použitelná jen při velmi nízkých teplotách. Teplotní optimum pro použití této látky je do 40 °C (Hirasaki et al., 2008). Molekulární struktura této látky je zobrazena na obrázku 26.



Obrázek 26: Molekulární struktura polyethoxylovaného alkylfenolu. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008).

### 3.5.2.7 Poly (ethylen / propylen) glykol ether

Glykolethery, v závislosti na tom, zda jsou vyrobeny z ethylenoxidu nebo propylenoxid, jsou označeny jako „řada e“ nebo glykolethery „řady p“. Podle toho, k jaké řadě patří, pak jsou charakterizovány určitými vlastnostmi. Pro obě řady je charakteristické to, že jsou použitelné při teplotách nad 100 °C a v případě slanosti do 180 000 ppm. Ovšem řada e je využitelná jen v úzkém rozmezí pH, zatímco řada p snáší široké rozpětí pH (Hirasaki et al., 2008). Molekulární struktura této látky je zobrazena na obrázku 27.



Obrázek 27: Molekulární struktura propyleneglykoletheru. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008)).

### 3.5.2.8 Sekundární alkohol „N“ ethoxylát / propoxylát

Jedná se o neiontové povrchově aktivní látky s dobrou odolností vůči vysoké slanosti (do 200 000 ppm) a dobrou stabilitou při teplotách nad 100 °C. Při přítomnosti dvoumocných iontů však tato látka ztrácí stabilitu při slanosti nad 35 000 ppm (Sharma et al., 2013). Molekulární struktura této látky je uvedena na obrázku 28.



Obrázek 28: Molekulární struktura sekundárního alkoholu „N“ ethoxylátu. Zdroj: Shamrma et al. (2013)

### 3.5.2.9 Synperonic® PE / F68

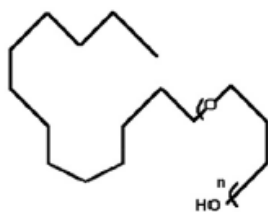
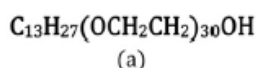
Je neiontová povrchově aktivní látka určená pro snižování viskozity ropy. Čím více látky je aplikováno při těžbě do ložiska, tím větší je snížení viskozity. Nevýhodou této látky však je skutečnost, že snáší jen velmi nízké teploty (do 60 °C) a poměrně nízkou slanost (30 000 ppm) (Dang et al., 2012).

Chemický vzorec této látky je následující (Dang et al., 2012):



### 3.5.2.10 Tridecylalkohol 30 ethoxylát (TDA 30 EO)

Jedná se o neiontovou povrchově aktivní látku, která se v praxi v případě metod EOR využívá velmi často. Má totiž dobrou odolnost vůči vysokým teplotám (nad 100 °C) a vysoké slanosti (nad 200 000 ppm). Velmi dobře snáší i přítomnost dvoumocných iontů (Dang et al., 2012). Na obrázku 29 je molekulární struktura této látky a chemický vzorec.

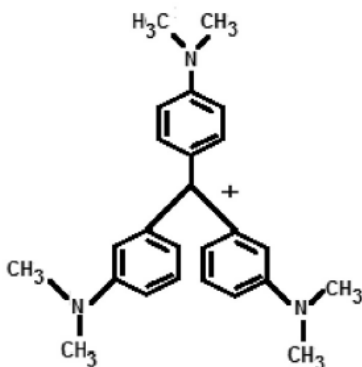


Obrázek 29: Chemický vzorec a molekulární struktura Tridecylalkohol 30 ethoxylát (TDA 30 EO). Zdroj: Dang et al. (2012).



### 3.5.2.11 Trifenylmethan (TPM)

Jedná se o vysoce elastickou pseudoplastickou povrchově aktivní látku, která má dobré vlastnosti i při vysoké slanosti (do 180 000 ppm) a teplotách nad 70 °C (Siggel et al., 2012). Molekulární struktura této látky je uvedena na obrázku 30.

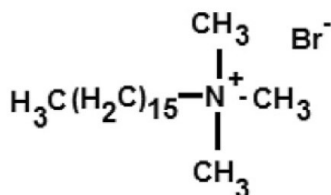


Obrázek 30: Molekulární struktura trifenylmethanu. Zdroj: Siggel et al. (2012).

### 3.5.3 Kationtové povrchově aktivní látky

#### 3.5.3.1 Cetyltrimethylamoniumbromid (CTAB)

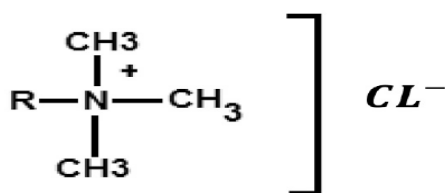
Jedná se o látku vhodnou pro metody EOR v karbonátových ložiscích (Vatanparast, 2017). Toto kationtové činidlo je na bázi aminu, který se velmi dobře pojí s oxidem křemičitým. V důsledku toho má tato povrchově aktivní látka tu vlastnost, že snižuje povrchové napětí a mezifázové napětí. Použitelná je tato látka do slanosti 60 000 ppm a teploty 100 °C. Pokud jsou překročeny tyto hodnoty, je látka sice stále stabilní, ale již nedochází k pozitivním účinkům, jako je snížení smáčivosti a následkem toho tedy není zvýšená výtěžnost (Vatanparast, 2017). Chemický vzorec této látky je uveden na obrázku 31.



Obrázek 31: Molekulární struktura modifikovaného cetyltrimethylamoniumbromidu. Zdroj: (Vatanparast, 2017)

### 3.5.3.2 Coco alkyltrimetyl amonný chlorid

Jedná se o kationtovou povrchově aktivní látku s obchodním názvem Arquad C-50, která je vyrobena z mastných kyselin kokosového oleje a má bod zákalu nad 100 °C. Smíchání této povrchově aktivní látky s nonylfenolem 10 Ethoxylátem dojde ke zvýšení bodu zákalu (a tedy stability) dokonce na více než 130 °C. Tato látka je efektivnější v pískovcových ložiscích, než v ložiscích karbonátových (Sharma et al., 2013). Molekulární struktura alkyltrimethylchloridu amonného je uvedena na obrázku 32.



Obrázek 32: Molekulární struktura alkyltrimethylamoniumchloridu. Zdroj: Sharma et al. (2013)

### 3.5.3.3 Stearyltrimethylamoniumchlorid

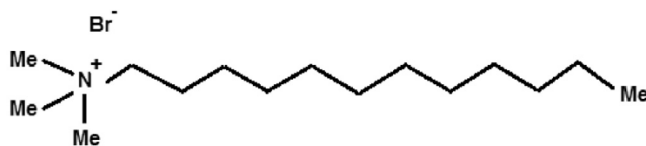
Jedná se o kationtovou povrchově aktivní látku s obchodním názvem Arquad T-50. Tato látka je vhodná pro prostředí do slanosti 60 000 ppm a teploty do 100 °C. Nedoporučuje se ji používat v případě karbonátových ložisek, jelikož zde nemá žádný efekt (Sharma et al., 2013). Molekulární struktura je zobrazena na obrázku 33.



Obrázek 33: Molekulární struktura stearyltrimethylamoniumchloridu Zdroj: Sharma et al. (2013)

### 3.5.3.4 Dodecyltrimethylamoniumbromid (DTAB)

Jedná se o kationtovou povrchově aktivní látku, která je stabilní do 100 °C a slanosti 60 000 ppm. Tato látka vykazuje mnohem lepší výsledky v karbonátových ložiscích, než v ložiscích pískovcových. V pískovcových ložiscích nedochází k požadované změně smáčivosti, a proto nedochází k takovému účinku metod EOR, jaký



#### 3.5.3.5 Ethoxylovaný alkylamin

$$\text{R} - \text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_x \text{H} \\ (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_y \text{H} \end{cases}$$

#### 3.5.4 Směsi povrchově aktivních látek

#### 3.5.4.1 Kombinace „A“

Jedná se o směs alkylethersulfátu a alkylu propoxy ethoxy sulfátu. Mohan (2009) uvádí, že se jedná o látku, která je vhodná jak pro karbonátová, tak i pro pískovcová ložiska. Její použitelnost je do 45 000 ppm slanosti. Velkou nevýhodou je poměrně nízká teplota užití – pouze do 52 °C.

#### 3.5.4.2 Kombinační „B“

Jedná se o směs alkylpropoxysulfátu a alkyletoxy sulfonáty. Tato směs je vhodná zejména pro karbonátová ložiska. Její využití je možné i v pískovcových ložiscích, zde však není tak velká efektivita. Nicméně, obecně lze tuto látku využít jen do velmi nízké slanosti – 36 000 ppm a teploty do 60 °C. Tato směs je tedy vhodná pouze pro velmi omezené typy ložisek (Yang, 2000).

### 3.5.5 *Bioaktivní povrchově aktivní látka*

Bioaktivní povrchové látky jsou poměrně starou záležitostí. První z nich byly získány již v roce 1947. Vědci použili určité skupiny bakterií ke zlepšení výtěžnosti ropy. Tento proces spočívá v tom, že vybrané skupiny bakterií jsou vpraveny do ropného ložiska. Bakterie v tomto ložisku vyvolají procesy, které vedou k určitým změnám ve fyzikálně chemických vlastnostech ropy a také horniny, ze které je ložisko tvořeno. Vybrané bakterie totiž dokáží snížit viskozitu, snížit mezifázové povrchové napětí a smáčivost (Sen, 2008).

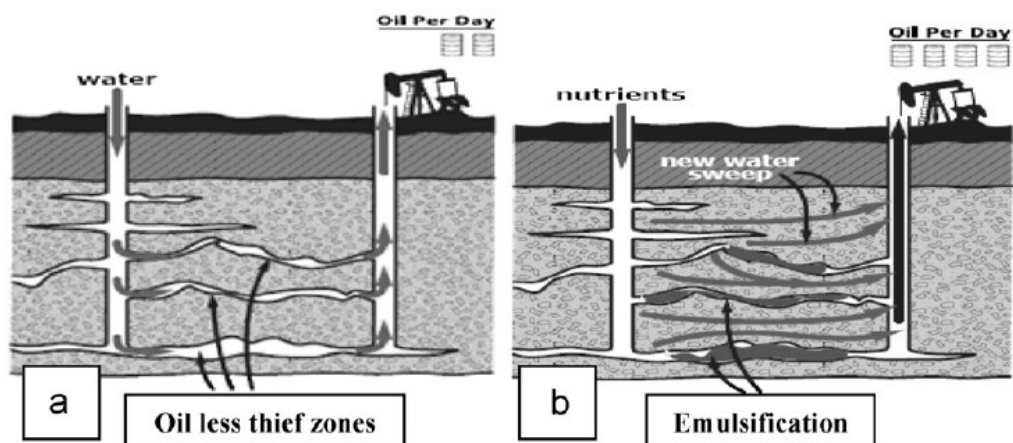
Proces, kdy jsou použita mikrobiální společenstva v procesech EOR se nazývá MEOR – microbiological enhanced oil recovery. Tyto organismy prostřednictvím svých metabolických pochodů produkují povrchově aktivní látky biologického původu, které se svými vlastnostmi blíží povrchově aktivním látkám vyrobeným v laboratoři (Sen, 2008). K tomu to účelu jsou používány následující druhy bakterií, uvedeny v tabulce 1:

*Tabulka 1: Bakterie používané v metodách EOR. Zdroj: Sen (2008)*

<b>Bakterie</b>	<b>Použití v EOR</b>
Bacillus, Leuconostoc, Xanthomonas	Změna smáčivosti
Acinetobacter, Arthrobacter, Bacillus, Pseudomonas	Změna mezifázového napětí
Bacillus, Brevibacterium, Leuconostoc, Xanthomonas	Změna viskozity
Clostridium, Zymomonas, Klebsiella	Narušování a rozpouštění hornin
Clostridium, Enterobacter, Mixed acidogens	Narušování a rozpouštění hornin
Clostridium, Enterobacter, Methanobacterium	Snížení viskozity a mezifázového napětí

Tyto mikroorganismy produkují různé látky, které mění vlastnosti celého systému. Dnes jsou stále častěji využívány nejen při těžbě, ale i při jejím zpracování, a to zejména proto, že použití těchto mikroorganismů nemá na rozdíl od výše uvedených povrchově aktivních látek negativní dopady na životní prostředí (Sen, 2008).

Proces použití bioaktivních povrchově aktivních látek spočívá v tom, že v prvním kroku jsou do ložiska vpraveny mikroorganismy. Jejich činnost v ložisku však musí být podpořena vhodnou výživou, aby se začaly tyto bakterie v dostatečném množství množit a produkovat biologicky aktivní látky. V druhém kroku jsou tedy do ložiska vpraveny živiny. Jedná se o sacharidy. Tyto látky nastartují mikrobiální činnost a dojde k vytváření emulzí, které mění prostředí ložiska a umožňují zvýšit výtěžnost ropy. Tento postup je znázorněn níže na obrázku 36.



Obrázek 36: Obrázek a znázorňuje aplikaci mikroorganismů do ložiska. Obrázek b pak zobrazuje aplikaci živin pro mikrobiální společenstvo vpravené do ložiska v předchozím kroku. V důsledku toho dojde k vytváření bioaktivních povrchově aktivních látek a zvýšení výtěžnosti ropy. Zdroj: Sen (2008).

Nicméně, tato metoda má i svá negativa. Mezi ně patří, že mikroorganismy nepřežijí v prostředí, které má větší slanost než 46 000 ppm a kde je teplota vyšší než 70 °C. Také se ukazuje, že zvyšování výtěžnosti těžby za pomoci této metody není konstantní, ale výkony výrazně klesají. Což je velmi negativní jev zejména z pohledu plánování objemů těžby. Výhody jsou nízká cena a naprosto minimální dopady na životní prostředí. Proto výzkum v tomto směru pokračuje a lze se domnívat, že v budoucnu bude právě využití mikroorganismů k těžbě ropy i jejímu zpracování velmi dominantním způsobem (Sen, 2008).

### 3.5.6 Zwitteriontová povrchově aktivní látka

Zwitteriontové (amfoterní) povrchově aktivní látky mají kationtová i aniontová centra připojená ke stejné molekule. Kationtová část je založena na primárních, sekundárních nebo terciárních aminech nebo kvartérních amoniových kationtech.

Aniontová část může být variabilnější a může zahrnovat sulfonáty, jako je sultainech CHAPS (3 - [(3-cholamidopropyl) dimethylamonio] -1-propansulfonát) a kokamidopropylhydroxysultain. Betainy, jako je kokamidopropylbetain, mají karboxylát s amoniem. Nejběžnější biologické zwitteriontové povrchově aktivní látky mají fosfátový anion s aminem nebo amoniem, jako jsou fosfolipidy fosfatidylserin, fosfatidylethanolamin, fosfatidylcholin a sfingomyeliny. Lauryldimethylaminoxid a myristaminoxid jsou dvě běžně používané zwitteriontové povrchově aktivní látky terciárního aminoxidu strukturního typu. Velkou výhodou těchto látek je, že mohou snížit povrchové napětí mezi ropou a vodou na velmi nízkou hodnotu, tato látka má také velmi vysoký práh stability. Vydrží Vysokou teplotu – 130 °C i více a velmi vysokou slanost nad 200 000 ppm (Zhang et al., 2015).

### **3.5.7 Shrnutí přehledu surfaktantů**

Následující podkapitola uvádí shrnutí výše uvedeného přehledu povrchově aktivních látek. Jedná se o následující:

1. Povrchově aktivní látky jsou klasifikovány jako aniontové, kationtové, neiontové, biologické povrchově aktivní látky a zwitteriontové povrchově aktivní látky.
2. Většina kationtových povrchově aktivních látek tvoří stabilní roztoky v solance.
3. Neiontové povrchově aktivní látky jsou účinné při zaplavování povrchově aktivní látkou ve formacích obsahujících vysoce slanou vodu nebo tvrdou vodu.
4. Pro ložiska uhličitánů jsou nejúčinnější kationtové povrchově aktivní látky nebo směsi z nich s neiontovými povrchově aktivními látkami. Zvyšují produkci hlavně prostřednictvím změny smáčivosti.
5. Naproti tomu aniontové povrchově aktivní látky nejsou vhodné pro uhličitánové ložiska a rovněž ne jejich kombinace s povrchově aktivní látkou kationtového typu. Tyto látky totiž v případě těchto ložisek snižují produkci ropy.
6. Aniontové povrchově aktivní látky jsou nejúčinnější v pískovcových ložiscích buď samostatně, nebo ve směsi s jinými aniontovými povrchově aktivními látkami.
7. Problémy se stabilitou a účinností povrchově aktivních látek stoupají, když se používají při specifických teplotních podmínkách v rozmezí 70 °C až 120 °C a výše, vysokém tlaku (např. 4000 psi) a vysoké koncentraci dvojmocných kovů,

jako je vápník, hořčík atd. (např. až 3000 ppm nebo více) a vysokého obsahu solí (např. 180 000 ppm nebo více).

8. Řešení problému stability a viskozity emulze v ložisku je možné vyřešit výběrem vhodné chemikálie či jejich kombinací a změnou pH.
9. Použití ethylenoxidových propylenoxidových jednotek nebo rozvětvených povrchově aktivních látek eliminuje potřebu použití rozpouštědla k dosažení nízkého mezifázového napětí a potřebné viskozity.
10. Použití ethoxy jednotky zvyšuje toleranci povrchově aktivní látky k přítomnosti dvojmocných iontů i rozpustnost povrchově aktivní látky v prostředích s vysokou slaností.
11. Sulfonátová skupina zvyšuje tepelnou stabilitu povrchově aktivní látky a síran na druhé straně snižuje její tepelnou stabilitu.
12. Karboxylátové povrchově aktivní látky mají dobrý výkon a stabilitu při vysokých teplotách, vysoké slanosti a existenci dvojmocných kationtů.

Výhody jednotlivých typů povrchově aktivních látek jsou uvedeny v tabulce 2

*Tabulka 2: Výhody jednotlivých druhů povrchově aktivních látek. Vlastní zpracování*

<b>Kationtová povrchově aktivní látka</b>	<b>Aniontová povrchově aktivní látka</b>	<b>Neiontové povrchově aktivní látky</b>	<b>Biologické povrchově aktivní látky</b>
Stabilní ve slaných roztocích	Jsou vhodné pro pískovcové ložiska	Vhodné pro použití v prostředí o vysoké salinitě	Žádné nebo jen minimální dopady na životní prostředí
Jsou vhodné samotné či ve směsi s neiontově povrchovými látkami v karbonátových ložiscích			Velmi levná aplikace



## 4 PŘÍKLADY A ZHODNOCENÍ VYUŽITÍ PAL NA VYBRANÝCH SVĚTOVÝCH LOŽISCÍCH

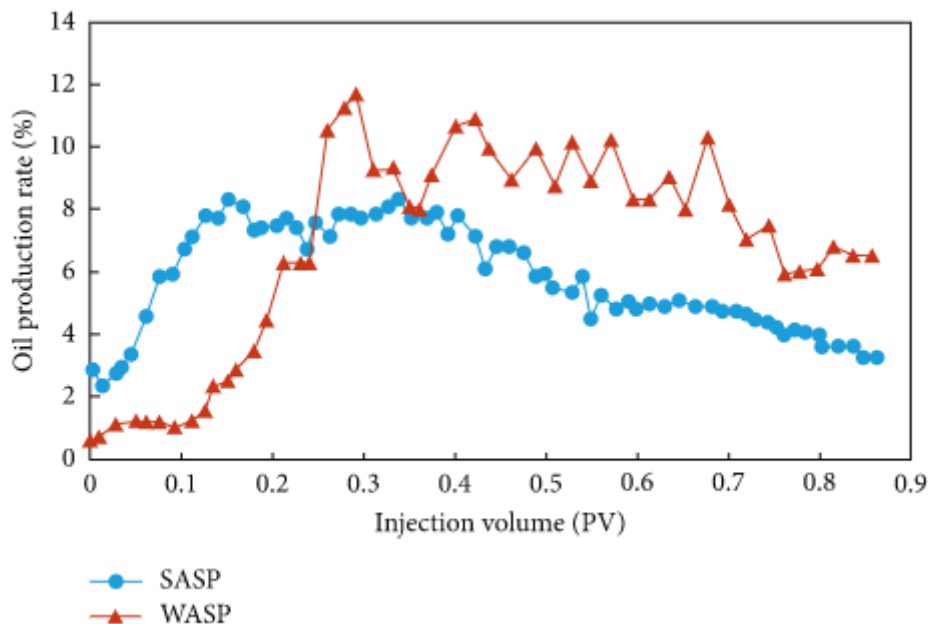
### 4.1 Ropné naleziště Dagang

Sun et al. (2020) popisují použití ASP povrchově aktivní látky na vlastnosti a výtěžnost ropy na ropném nalezišti v Číně. V tomto případě byla použita jedna povrchově aktivní látka, různě modifikovaného složení. Toto složení je uvedeno v tabulce 3.

Tabulka 3: Modifikované složení surfaktantu. Vlastní zpracování

	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> (mg/L)	TDS, (mg/L)	pH
SASP	37,17	10,33	832,8	2226,39	289,66	NA	1549,83	4968,18	7,97
WASP	40,1	12,2	895,1	3065,2	63,1	6	1718,4	5800,1	8,4

Výsledek, tedy vliv na zvýšení produkce po aplikaci obou výše zmíněných látek je zobrazen na následujícím obrázku č.37.



Obrázek 37: Vliv aplikovaných látek na zvýšení výtěžnosti ropy. Zdroj: Sun et al. (2020)

Jak je z obrázku 37 patrné, větší výtěžnost ropy bylo dosaženo na tomto ložisku pomocí látky WASP. Je to podle autorů způsobené vhodnějším chemickým složením takto upravené povrchově aktivní látky.

WASP měla lepší vliv na smáčivost i mezifázové napětí. Pro tento případ tak byla výhodnějším kandidátem.

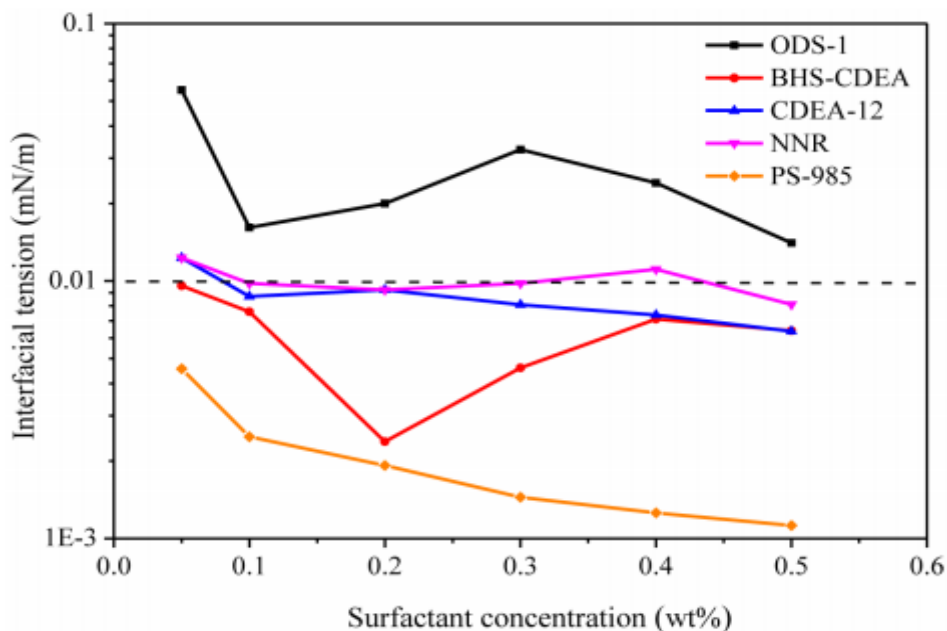
Guo et al. (2018) prováděli testy několik polymerů povrchově aktivních látek na nalezišti Dagang v Číně. Jedná se o povrchově aktivní látky s daným složením uvedeným v tabulce 4.

Tyto povrchově aktivní látky byly obohaceny o polymery, aby se zlepšily jejich fyzikálně chemické vlastnosti

*Tabulka 4: Použité povrchově aktivní látky. Zdroj: Guo et al., 2018*

Povrchově aktivní látka (komerční označení)	Typ	pH	Bod zákalu (do jaké teploty je stabilní) °C
ODS-1	Aniontová	7,9	74
PS-985	Aniontová	8,4	80
NNR	Neiontová	8,1	80
BHS-CDE	Aniontová- neiontová	8,7	69
CDEA-12	neiontová	7,5	80

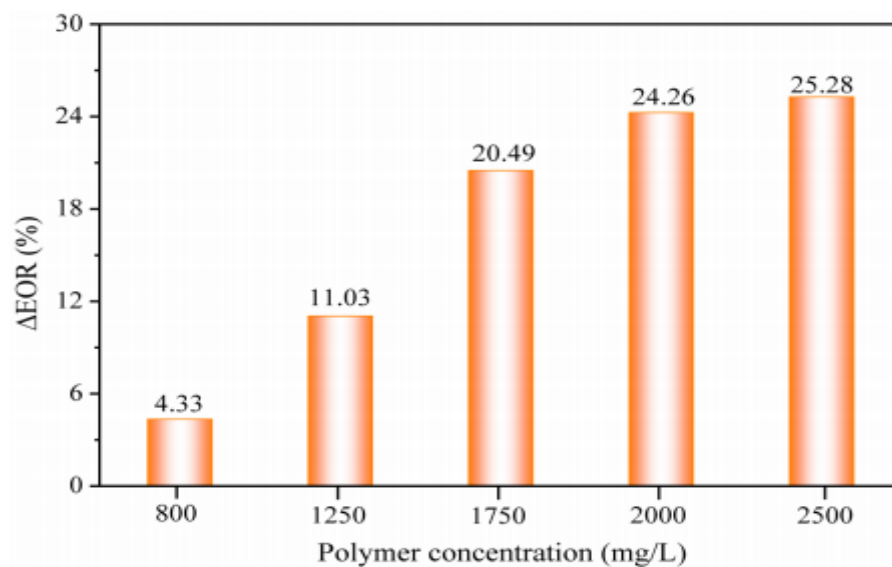
Autoři mimo jiné i zkoumali, jaký vliv mají jednotlivé povrchově aktivní látky na některé vlastnosti. Jednou z těchto vlastností bylo i mezifázové napětí. Výsledky jsou zobrazené níže na obrázku 38.



Obrázek 38: Vliv koncentrace povrchově aktivní látky na mezifázové napětí. Zdroj: Guo et al. (2018)

Jak je patrné z obrázku 38, mezifázové napětí v případě všech použitých povrchově aktivních látek závisí na koncentraci těchto povrchově aktivních látek v ložisku. Jak je z obrázku rovněž patrné, nejlepší s ohledem na snižování mezifázového napětí byla povrchově aktivní látka označená jako PS-985.

Pro další použití tedy autoři používali už jen povrchově aktivní látku PS-985, kterou zkoušeli dohromady s přidáním různé koncentrace polymerů.



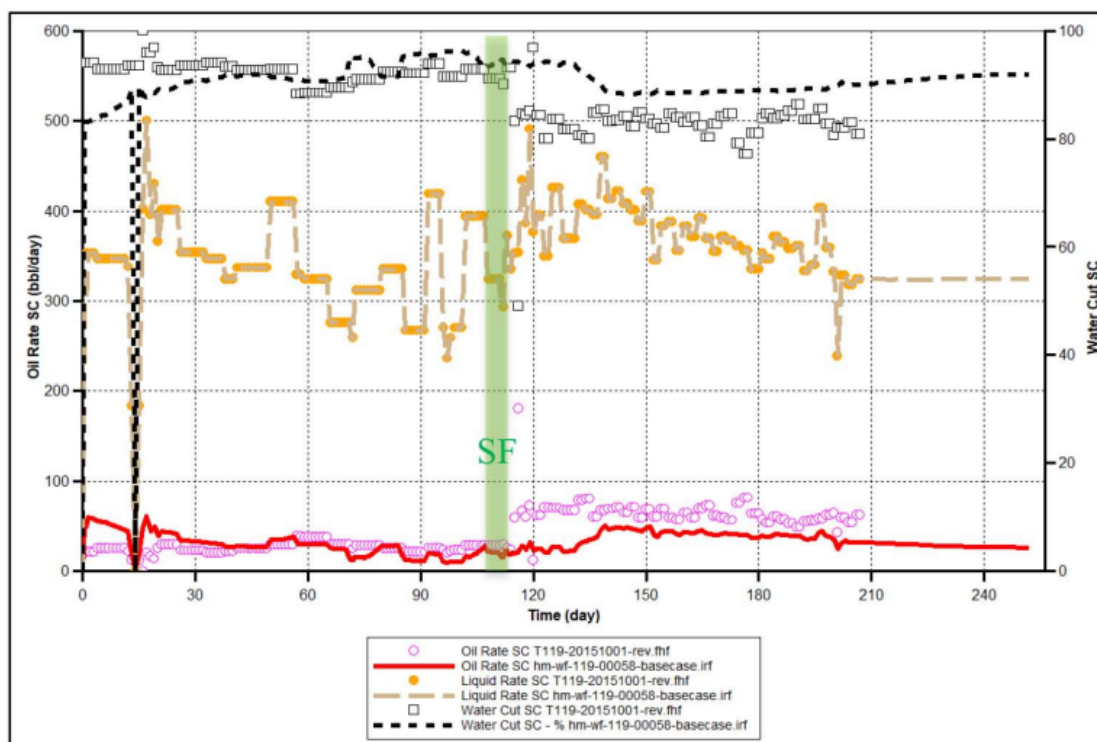
Obrázek 39: Zvýšení výtěžnosti ropy v souvislosti s koncentrací polymeru. Zdroj: Guo et al. (2018)

Obrázek 39 pak zobrazuje výsledky, kdy byla zjištěna finální koncentrace polymeru, která je používána v praxi a vede téměř k 25 % zvýšení těžby (Guo et al., 2018).

## 4.2 Ropné naleziště Tanjung

Aslam et al. (2017) se zabývali využitím povrchově aktivních látek na nalezišti Tanjung v Indonésii. Jedná se o pískovcové naleziště. Na tomto nalezišti byla použita aniontová povrchově aktivní látka označená jako T-119 a byl zkoumán její vliv na výtěžnost ropy a po jaké době od aplikace se toto zvýšení výtěžnosti projeví.

Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 40. Z tohoto obrázku je patrné, že došlo k navýšení těžby. Jak uvádí autoři Aslam et al. (2017) došlo k celkovému zvýšení objemu těžby o 16,34 % po aplikaci povrchově aktivní látky. Neprojevilo se to však ihned, ale k tomuto zvýšení došlo cca po 20 dne od aplikace potřebného množství povrchově aktivní látky.

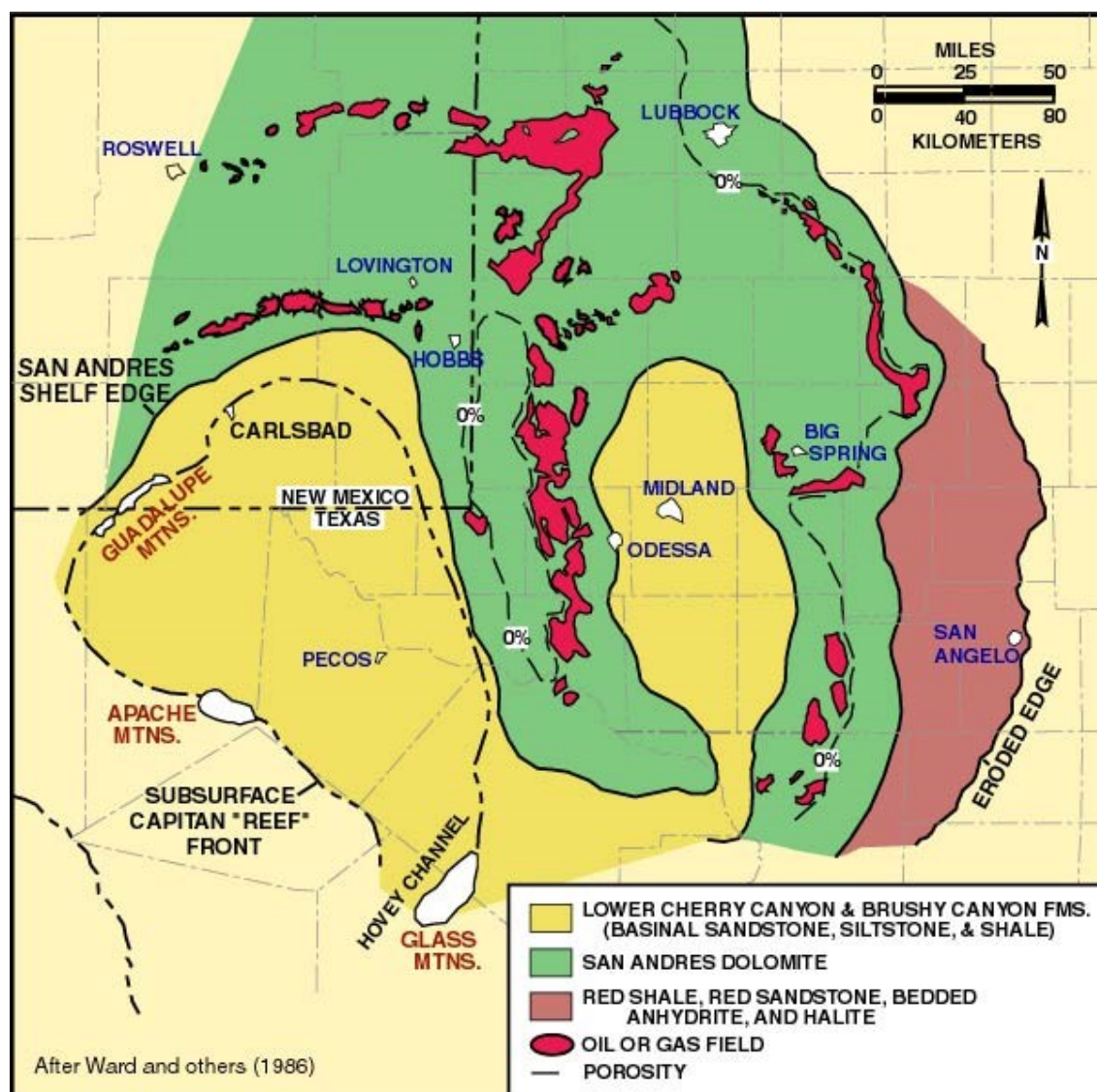


Obrázek 40: Vliv povrchově aktivní látky na výtěžnost ropy. Zdroj: Aslam et al. (2017)

### 4.3 Ropné naleziště The Yates Field

Toto ropné naleziště, které je zobrazeno na obrázku 41, se nachází, v USA, v Texasu. Je to přirozený zlomový dolomitický útvar (LandmanBlog, 2015).

The Yates Field patří mezi jedny z největších ropných polí ve Spojených státech. Od svého objevu v roce 1926 již vyprodukovalo téměř jeden a půl miliardy barelů ropy, a to především z dolomitických formací San Andres a Greyburg. Pokrývá plochu přes 10 520 hektarů. Leží asi 80 mil jižně od města Midland, v Texasu, kde se rozprostírá na liniích Pecos a Crockett County, poblíž města Iraan (LandmanBlog, 2015).



Obrázek 41: Ropné ložisko The Yates Field. Zdroj: SEPM STRATA (2016)

Toto ropné naleziště se může pochlubit vrtem Yates 30-A, u kterého bylo dosaženo produkce až 8 528 barelů ropy za hodinu, a tím byl vytvořil světový rekord (LandmanBlog, 2015).

Z geologického hlediska se jedná o formaci o tloušťce 120 metrů s průměrnou pórovitostí matrice a permeabilitou 15 %. Viskozita ropy je 6 cP a teplota ložiska má 28 ° C. Pilotní test stimulace, provedený pomocí vrtu se zředěným surfaktantem, byl zahájen počátkem 90. let 20. století. Poté, co byla injektována povrchově aktivní látka, byl vrt na krátkou dobu uzavřen (na dobu smáčení). Poté, co byla těžba obnovena, došlo ve vrtu k nárůstu výtěžnosti ropy. Bylo to způsobeno v důsledku snížení parametru IFT, gravitační segregace ropy a vody mezi frakturami a matrix. Dále došlo ke změně smáčivosti, ta však ke zlepšení výtěžnosti přispěla jen v menší míře (Chen et al., 2001).

Povrchově aktivní látky, které byly v testu použity bylo 0,3 až 0,4 % neiontového ethoxylalkoholu (komerční název je Shell 91-8) a 0,35 % aniontového ethoxysulfátu (komerční název je Stepan CS-460). Tyto povrchově aktivní látky byly vysoko nad úrovní kritické koncentrace micel (CMC). Injikované roztoky povrchově aktivních látek byly připraveny spolu s vyprodukovanou vodou v koncentracích od 3 100 ppm do 3 880 ppm. Výsledky byly pozitivní, o čemž svědčí pilotní vrty, které vykazaly nárůst výtěžnosti ropy o přibližně 30 bbl za den (Chen et al., 2001).

#### **4.4 Ropné naleziště The Cottonwood Creek Field**

Toto ropné pole se nachází v zátocce Bighorn Basin ve Wyomingu, v USA. Jedná se o dolomitické ložisko. Má nízkou pórovitost a permeabilitu matrice. Ke vzniku ropy došlo z dolomitické formace fosforu. Tloušťka ložiska se pohybuje v rozmezí od 6 do 30 metrů. Průměrná pórovitost a propustnost je 10 %. Ložisko produkuje ropu o kyselosti 27° API (LandmanBlog, 2015).

V srpnu roku 1999, zde byla zahájena stimulační zkouška vrtu, povrchově aktivní látkou. Postupně bylo injektováno 500 až 1 500 barelů roztoku povrchově aktivní látky. Vstřikovací období běžně trvalo 3 dny, s týdenním obdobím uzavření vrtu (doba nasáknutí). Roztoky povrchově aktivních látek byly připraveny s použitím neiontového surfaktantu v koncentraci 750 ppm, téměř dvojnásobek CMC (kritické koncentrace micel). Při počátečních úpravách vrtu bylo používáno kyselé čištění pomocí kyseliny HCl

(15 %), jenž mělo vést k odstranění sulfidu železa z vrtu, aby se zabránilo a snížila adsorpce povrchově aktivní látky. Výsledky produkce bohužel nebyly povzbudivé. Proto byla předúprava kyselinami později zrušena a došlo ke zvýšení koncentrace surfaktantu, až na 1 500 ppm (v důsledku, aby se zohlednily potenciální ztráty adsorpcí na FeS) v následných stimulacích surfaktantu (LandmanBlog, 2015).

Smáčení povrchově aktivní látkou bylo provedeno u 23 vrtů. Obecným trendem bylo zvýšení výtěžnosti ropy, avšak toto zvýšení nebylo dostatečně vysoké. Problém nastal v tom, že u 70 % ošetřených vrtů nebylo dosaženo kýženého výsledku (LandmanBlog, 2015).

Odhaduje se, že zvýšení výtěžnosti ropy v Cottonwood Creek bylo způsobeno změnou smáčivosti, na rozhraní snížení charakteru oil/wet a nikoliv snížením IFT. Minimální množství povrchově aktivní látky použité pro úspěšné ošetření vrtu bylo 90 kg/m (LandmanBlog, 2015).

#### **4.5 Ostatní ropná naleziště**

Další příklady využití povrchově aktivních látek na světových ložiscích jsou zpracovány v tabulce, která je umístěna v příloze. Jsou zde uvedeny parametry jako je název ropného pole, místo, kde se pole nachází, typ ložiskové formace, vlastnosti ložiska (permeabilita, tlak, termodynamická / absolutní teplota, ppm), vlastnosti přítomné ropy (hustota ropy, viskozita ropy a dále hustota ropy uvedená ve stupních API), použité surfaktanty, popis dalších přidaných chemikálií a nakonec výkon ložiska po zavedení povrchově aktivních látek. Použité veličiny a jednotky jsou osvětleny a uvedeny v seznamu zkratk.

## 5 ZÁVĚR

Předkládaná práce se věnuje problematice využití povrchově aktivních látek při těžbě ropy v karbonátových a okrajově pískovcových ložiscích. Práce tak řeší v dnešní době aktuální otázku, která se týká zvyšování výtěžnosti ropy.

Karbonátová a pískovcová ložiska patří mezi největší rezervoáry ropy na světě. Odhaduje se, že v nich je více než 50 % této zatím nepostradatelné suroviny. Nicméně, velké množství této suroviny je běžnými metodami těžby již nedostupné. Je tedy potřeba hledat jiné cesty a způsoby, jak ropu z ložisek získat.

Právě povrchově aktivní látky, jejíž využití řadíme mezi metody EOR, mohou výtěžnost ropy na jednotlivých ropných ložiscích výrazně zvýšit. Tato terciální fáze těžby je v současné době nutností.

Povrchově aktivní látky jsou klasifikovány na základě jejich hydrofilních vlastností jako:

- 1) Aniontové – obsahují záporně nabitě jádro. Většinou se používají v pískovcové ložiscích, kvůli jejich nízké ceně a dobrým vlastnostem těchto ložisek.
- 2) Kationtové – obsahují kladně nabitě jádro. Používají se více v karbonátových ložiscích. Jsou dražší.
- 3) Neiontové – nemají kladně ani záporně nabitě jádro. Používají se hlavně jako pomocné povrchově aktivní látky, protože jsou méně citlivé na slanost.
- 4) Další typy, jako jsou bioaktivní povrchově aktivní látky.

V práci je uveden přehled nejvýznamnějších a v praxi nejpoužívanějších povrchově aktivních látek. Při použití v praxi je důležité zejména sledovat použitelnost dané látky. Ne každá povrchově aktivní látka se hodí do všech podmínek. Některé látky jsou poměrně stabilní ve velkém spektru prostředí, jiné snáší poměrně specifické prostředí.

Omezující jsou zejména slanost a teplota. V některých případech je možné toleranci vůči těmto faktorům prostředí zvýšit pomocí přidání další látky, či vytvoření směsi z povrchově aktivních látek.



V současné době se stále více prosazují bioaktivní povrchově aktivní látky, které jsou levné a nemají vedlejší dopady na životní prostředí. Tyto bioaktivní povrchově aktivní látky vznikají přímo v daném ložisku vlivem mikrobiální činnosti bakterií, které jsou v ložisku přítomné, případně jsou do něj aplikovány spolu s potřebnými živinami.

Tyto povrchově aktivní látky umožňují zvýšit těžbu zejména prostřednictvím změny fyzikálně-chemických vlastností ložiska. Zejména jde o změnu mezifázového napětí, viskozity a smáčivosti.

Závěrem lze říci:

1. Povrchově aktivní látky jsou klasifikovány jako aniontové, kationtové, neiontové, biologické povrchově aktivní látky a zwitteriontové povrchově aktivní látky.
2. Pro ložiska uhličitánů jsou nejúčinnější kationtové povrchově aktivní látky nebo směsi z nich s neiontovými povrchově aktivními látkami. Zvyšují produkci hlavně prostřednictvím změny smáčivosti.
3. Naproti tomu aniontové povrchově aktivní látky nejsou vhodné pro uhličitánové ložiska a rovněž ne jejich kombinace s povrchově aktivní látkou kationtového typu. Tyto látky totiž v případě těchto ložisek snižují produkci ropy.
4. Aniontové povrchově aktivní látky jsou nejúčinnější v pískovcových ložiscích buď samostatně, nebo ve směsi s jinými aniontovými povrchově aktivními látkami.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

ADAMS, E. Atlas of Sedimentary Rocks Under the Microscope. 1. Routledge, 1984.  
ISBN 978-0582301184

AKBAR, M., Vissaparagada B, Alghamdi AH, et al. A snapshot of carbonate reservoir  
evaluation. Oilfield Rev. [online]. 2000 [cit. 2020-10-20]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/profile/Badarinadh-](https://www.researchgate.net/profile/Badarinadh-Vissapragada/publication/280020441_A_Snapshot_of_Carbonate_Reservoir_Evaluation/links/551be73a0cf2909047b976c9/A-Snapshot-of-Carbonate-Reservoir-Evaluation.pdf)  
[Vissapragada/publication/280020441\\_A\\_Snapshot\\_of\\_Carbonate\\_Reservoir\\_Evaluation/links/551be73a0cf2909047b976c9/A-Snapshot-of-Carbonate-Reservoir-](https://www.researchgate.net/profile/Badarinadh-Vissapragada/publication/280020441_A_Snapshot_of_Carbonate_Reservoir_Evaluation/links/551be73a0cf2909047b976c9/A-Snapshot-of-Carbonate-Reservoir-Evaluation.pdf)  
[Evaluation.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Badarinadh-Vissapragada/publication/280020441_A_Snapshot_of_Carbonate_Reservoir_Evaluation/links/551be73a0cf2909047b976c9/A-Snapshot-of-Carbonate-Reservoir-Evaluation.pdf)

ANDERSON WG. Wettability literature survey - part 1: rock/oil/brine interactions and  
the effects of core handling on wettability. SPE J Pet Technol. [online]. 1986 [cit. 2020-  
10-22]. Dostupné z doi:10.2118/13932-PA.

ASLAM, B. M., D. ULITHA, B. SWADESI, et al. History Match to Support  
Interpretation of Surfactant Flooding Pilot Test in Tanjung Field. In: SPE/IATMI Asia  
Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. [online].  
2017 [cit. 2021-03-26]. Dostupné z: doi:10.2118/186325-MS

BARZEGAR ALAMDARI, Baharak, Mojtaba KIANI a Hossein KAZEMI.  
Experimental and Numerical Simulation Of Surfactant-Assisted Oil Recovery In Tight  
Fractured Carbonate Reservoir Cores. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium.  
Society of Petroleum Engineers. [online]. 2012 [cit. 2021-02-25]. Dostupné z:  
doi:10.2118/153902-MS

BEHRENS, J. Investigation of loss of surfactants during enhanced oil recovery  
applications - adsorption of surfactants onto clay materials. Institut for Kjemi, 2013.

CANTRELL, L a R HAGERTY. Microporosity in Arab Formation carbonates.,  
GeoArabia. [online]. 1999 [cit. 2020-11-15]. Dostupné z:  
<https://pubs.geoscienceworld.org/geoarabia/article/4/2/129/566617>

CHOI, Kyeong-Ok, N.P. ADITYA a Sanghoon KO. Effect of aqueous pH and electrolyte concentration on structure, stability and flow behavior of non-ionic surfactant based solid lipid nanoparticles. Food Chemistry. Department of Food Science and Technology, Sejong University, Seoul . [online]. 2014 [cit. 2021-01-24]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2013.09.095

CHOU, S.I. a D.O. SHAH. The Optimal Salinity Concept For Oil Displacement By Oil-external Microemulsions And Graded Salinity Slugs. Journal of Canadian Petroleum Technology. [online]. 1981 [cit. 2021-01-22]. ISSN 0021-9487. Dostupné z: doi:10.2118/81-03-08

CO, Larry, Zijie ZHANG, Qisheng MA, Gary WATTS, Lin ZHAO, Patrick J. SHULER a Yongchun TANG. Evaluation of functionalized polymeric surfactants for EOR applications in the Illinois Basin. Journal of Petroleum Science and Engineering. [online]. 2015 [cit. 2021-01-24]. ISSN 09204105. Dostupné z: doi:10.1016/j.petrol.2015.06.009

DANG, Cuong Thanh Quy, Ngoc Thi Bich NGUYEN, Zhangxing CHEN, Huy Xuan NGUYEN, Wisup BAE a Thuoc H PHUNG. A Comprehensive Evaluation of the Performances of Alkaline/Surfactant/Polymer Flooding in Conventional and Unconventional Reservoirs. In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. [online]. 2012 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: doi:10.2118/160444-MS

DUNHAM, R. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. HAM, W. Classification of Carbonate Rocks—A Symposium. 1. American Association of Petroleum Geologists, 1962.

ENVIROFLUID FOR A BETTER WORLD. Enhanced Oil Recovery Techniques | Surfactants in the Chemical EOR Process. [online]. 2014, [cit. 2021-01-17]. Dostupné z: <https://www.envirofluid.com/articles/enhanced-oil-recovery-techniques-surfactants-in-the-chemical-eor-process/>

ESMAELZADEH, Pouriya, Negahdar HOSSEINPOUR, Alireza BAHRAMIAN, Zahra FAKHROUEIAN a Sharareh ARYA. Effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the interfacial behavior of surfactant solutions at air–water and n-heptane–water interfaces. Fluid Phase Equilibria. [online]. 2014 [cit. 2021-01-30]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/j.fluid.2013.11.014

FLÜGEL, E. Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application. 1. Berlín: Springer, 2004. ISBN: 978-3-662-08726-8

GAO, Bo, Sharma Mukul M. A family of alkyl sulfate gemini surfactants. 1. Characterization of surface properties. Department of Petroleum and Geosystems Engineering of The University of Texas at Austin, Austin. [online]. 2013 [cit. 2021-02-14]. Dostupné z: [doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.043](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.043)

GUO, Yongjun, Jie ZHANG, Xinmin ZHANG, Jun HU, Wei WANG a Yan LIANG. Investigation and Application of an Associative Polymer-Surfactant Binary System for a Successful Flooding Pilot in a High-Temperature, High-Salinity, Ordinary Heavy Oil Reservoir. In: SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. Society of Petroleum Engineers. [online]. 2018 [cit. 2021-03-22]. Dostupné z: [doi:10.2118/190411-MS](https://doi.org/10.2118/190411-MS)

GREEN, DON, Willhite, Paul. Enhanced Oil Recovery, Second Edition. Society of Petroleum Engineers, 2018. ISBN: 978-1-61399-494-8

HARA, Kimihiko, Hiroaki, KUWABARA, Okitsugu, KAJIMOTO a Kankan BHATTACHARYYA. Effect of pressure on the critical micelle concentration of neutral surfactant using fluorescence probe method. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. [online]. 1999 [cit. 2021-01-24]. ISSN 10106030. Dostupné z: [doi:10.1016/S1010-6030\(99\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00063-5)

HARBAUGH, J. Developments in Sedimentology - Carbonate Oil Reservoir Rocks. Stanford University, Stanford, Calif. (U.S.A.). [online]. 2008 [cit. 2020-10-20]. Dostupné z [doi: https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)71115-4](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)71115-4)

HIRASAKI, George J., Clarence A. MILLER a Maura PUERTO. Recent Advances in Surfactant EOR. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. [online]. 2008 [cit. 2021-02-08]. Dostupné z: [doi:10.2118/115386-MS](https://doi.org/10.2118/115386-MS)

HLADIL, J. Karbonátová sedimentární tělesa I. Jejich vznik a vývoj. 1. Brno: Masarykova univerzita, 1996. ISBN 80-210-1321-4

HOLTZ, M.H., S.C. RUPPEL a C. HOCOTT. Integrated Geologic and Engineering Determination of Oil-Reserve-Growth Potential in Carbonate Reservoirs. Journal of Petroleum Technology. [online]. 1992 [cit. 2020-11-20]. ISSN 0149-2136. Dostupné z: doi:10.2118/22900-PA

CHEN, H. L., Lucas, L. R., Nogaret, L. A. D., Yang, H. D., & Kenyon, D. E. Laboratory Monitoring of Surfactant Imbibition with Computerized Tomography, SPEREE, 2. [online]. 2001 [cit. 2021-04-06]. Dostupné z: doi.org/10.2118/69197-PA

JOHN EMERY ADAMS (2), MARY LOUISE R. Dolomitization by Seepage Refluxion. AAPG Bulletin. [online]. 1960 [cit. 2020-11-15]. ISSN 0149-1423. Dostupné z: doi:10.1306/0BDA6263-16BD-11D7-8645000102C1865D

KARNANDA, Wimpy, M. S. BENZAGOUTA, Abdulrahman ALQURAISHI a M. M. AMRO. Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactant flooding optimization. Arabian Journal of Geosciences. [online]. 2013 [cit. 2021-01-21]. ISSN 1866-7511. Dostupné z: doi:10.1007/s12517-012-0605-7

KAMEŠ, J. Fosilní paliva. Praha: Česká zemědělská univerzita, Technická fakulta, 2012. ISBN 978-80-260-3499-5.

KUKAL, Z. Návod k pojmenování a klasifikaci sedimentů. Praha: Ústřední ústav geologický, 1985.

LANDMANBLOG. Yates Oil Field – Oil Patch History. [online]. 2015 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z: <http://www.landmanblog.com/yates-oil-field/>

LEVITT David, Adam JACKSON, Christopher HEINSON, Larry N. BRITTON, Taimur MALIK, Varadarajan DWARAKANATH a Gary Arnold POPE. Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants. In: SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers. [online]. 2006 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: doi:10.2118/100089-MS

LUCIA, J. Rock-Fabric Classification. Carbonate Reservoir Characterization. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [online]. 2007 [cit. 2020-10-20]. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-72742-2\_2

MACHEL, Hans G. Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal. Geological Society, London, Special Publications. [online]. 2004 [cit. 2020-11-02]. ISSN 0305-8719. Dostupné z: doi:10.1144/GSL.SP.2004.235.01.02

MASALMEH, Shehadeh K., Issa M. ABU-SHIEKAH a Xudong JING. Improved Characterization and Modeling of Capillary Transition Zones in Carbonate Reservoirs. SPE Reservoir Evaluation & Engineering. [online]. 2007 [cit. 2020-11-20]. ISSN 1094-6470. Dostupné z: doi:10.2118/109094-PA

MOHAN, Kshitij. Alkaline Surfactant Flooding for Tight Carbonate Reservoirs. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. [online]. 2009 [cit. 2021-03-04]. Dostupné z: doi:10.2118/129516-STU

NEGIN, Chegenizadeh, Saeedi ALI a Quan XIE. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. Petroleum. [online]. 2017 [cit. 2021-01-20]. ISSN 24056561. Dostupné z: doi:10.1016/j.petlm.2016.11.007

NEILSON, Joyce E., Norman H. OXToby, Michael D. SIMMONS, Ivor R. SIMPSON a Natalia K. FORTUNATOVA. The relationship between petroleum emplacement and carbonate reservoir quality: examples from Abu Dhabi and the Amu Darya Basin. Marine and Petroleum Geology. [online]. 1998 [cit. 2020-11-15]. ISSN 02648172. Dostupné z: doi:10.1016/S0264-8172(97)00033-0

NICHOLS, G. Sedimentology and Stratigraphy. 1. Oxford: Blackwell Science, 1999. ISBN: 978-0632035786

OSAMA, Massarweh, AHMAD S. Abushaikh. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. College of Science and Engineering, Hamad Bin Khalifa University, Education City, Qatar Foundation. [online]. 2020 [cit. 2021-01-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>

OYA, Masaru, Yuka TAKEMOTO a Yusuke ISHIKAWA. Large Decrease in Acute Aquatic Toxicity of Linear Alkylbenzene Sulfonate in Hard Water and Seawater by Adding Adsorbent. Journal of Oleo Science. [online]. 2008 [cit. 2021-01-28]. ISSN 1345-8957. Dostupné z: doi:10.5650/jos.57.15

PETRÁNEK, Jan, Jiří BŘEZINA, Eva BŘÍZOVÁ, Jan CHÁB, Jan LOUN a Přemysl ZELENKA. Encyklopedie geologie. Praha: Česká geologická služba, 2016. ISBN 978-80-7075-901-1.

PROTHERO, D. Sedimentary Geology. 1. W. H. Freeman, 2004. ISBN: 978-1429231558

ROBERT L. FOLK (2). Practical Petrographic Classification of Limestones. AAPG Bulletin. [online]. 1959 [cit. 2020-10-28]. ISSN 0149-1423. Dostupné z: doi:10.1306/0BDA5C36-16BD-11D7-8645000102C1865D

SANTA, Monika, Gabriela ALVAREZ-JÜRGENSON, Stefan BUSCH, Paul BIRNBRICH, Christian SPINDLER a Gregor BRODT. Sustainable Surfactants in Enhanced Oil Recovery. In: SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Society of Petroleum Engineers. [online]. 2011 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: doi:10.2118/145039-MS

SEPM STRATA, Sepm Stratigraphy Web. Permian Basin Oil and Gas Fields. [online]. 2016 [cit. 2021-01-20]. Dostupné z: <http://www.sepmstrata.org/page.aspx?pageid=769>

SEN, Ramkrishna. Biotechnology in petroleum recovery: The microbial EOR. Progress in Energy and Combustion Science. [online]. 2008 [cit. 2021-03-06]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2008.05.001

SHARMA, Gaurav a Kishore K. MOHANTY. Wettability Alteration in High-Temperature and High-Salinity Carbonate Reservoirs. SPE Journal. [online]. 2013 [cit. 2021-01-30]. ISSN 1086-055X. Dostupné z: doi:10.2118/147306-PA

SHARMA, M.K. a D.O. SHAH. Chapter 10 - Use of Surfactants in Oil Recovery. Enhanced Oil Recovery, II - Processes and Operations. Elsevier, Developments in Petroleum Science. [online]. 1989 [cit. 2020-11-23]. ISBN 9780444429339. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7361(08)70462-X

SHOWELL, M. Powdered Detergents. 1. New York: Taylor and Francis, 1997. ISBN 978-0824799885.

SIGGEL, Lorenz, Monika SANTA, Markus HANSCH, et al. A New Class of Viscoelastic Surfactants for Enhanced Oil Recovery. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers. [online]. 2012 [cit. 2021-02-28]. Dostupné z: doi:10.2118/153969-MS

SKOČEK, V. Petrologie sedimentů. 1. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 1993.

SUN, Chen, Hu GUO, Yiqiang LI, Guipu JIANG a Ruicheng MA. Alkali Effect on Alkali-Surfactant-Polymer (ASP) Flooding Enhanced Oil Recovery Performance: Two Large-Scale Field Tests' Evidence. Journal of Chemistry. [online]. 2020 [cit. 2021-03-20]. ISSN 2090-9063. Dostupné z: doi:10.1155/2020/2829565

ŠTECL Jindřich, VÁVRA, Václav. Multimediální atlas hornin jako interaktivní pomůcka při výuce. Ústav geologických věd, PřF MU, Brno. [online]. 2013 [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: [http://atlas.horniny.sci.muni.cz/sedimentarni/sedimenty\\_system.html#karbon%C3%A1t](http://atlas.horniny.sci.muni.cz/sedimentarni/sedimenty_system.html#karbon%C3%A1t)

TUCKER, M. E. Sedimentary Petrology, 3rd ed. Oxford: Blackwell Science. [online]. 2001 [cit. 2020-10-22]. Dostupné z: doi: 10.1017/S0016756802266510

UDEAGBARA, S. Effect of Temperature and Impurities on Surface Tension of Crude Oil. Universal-Publishers, 2010. ISBN 978-1-59942-355-5.

VATANPARAST, H., Javadi, A., Bahramian, A. Silica nanoparticles cationic surfactants interaction in water–oil system. Colloids Surf. Institute of Petroleum Engineering, University of Tehran, Iran. [online]. 2017 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.004

WAYNE, M. Geology of Carbonate Reservoirs: The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks. John Wiley & Sons, Inc. [online]. 2008 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=ziT902O4k-](https://books.google.cz/books?id=ziT902O4k-UC&printsec=frontcover&dq=Carbonate+reservoirs&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwj0vez8tNjsAhXsk4sKHZfcApcQ6AEwAXoECAUQA#v=onepage&q=Carbonate%20reservoirs&f=false)

[UC&printsec=frontcover&dq=Carbonate+reservoirs&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwj0vez8tNjsAhXsk4sKHZfcApcQ6AEwAXoECAUQA#v=onepage&q=Carbonate%20reservoirs&f=false](https://books.google.cz/books?id=ziT902O4k-UC&printsec=frontcover&dq=Carbonate+reservoirs&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwj0vez8tNjsAhXsk4sKHZfcApcQ6AEwAXoECAUQA#v=onepage&q=Carbonate%20reservoirs&f=false)



WESTPHAL, Hildegard, Gregor P. EBERLI, Langhorne B. SMITH, G. Michael GRAMMER a J. KISLAK. Reservoir characterization of the Mississippian Madison Formation, Wind River basin, Wyoming. AAPG Bulletin. [online]. 2004 [cit. 2020-11-20]. ISSN 0149-1423. Dostupné z: doi:10.1306/12020301029

WU, Jiangying, Yuming XU, Tadeusz DABROS a Hassan HAMZA. Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. CANMET Energy Technology Centre – Devon, Natural Resources Canada. [online]. 2005 [cit. 2021-01-23]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2004.09.034

WU, Y., S. IGLAUER, P. SHULER, Y. TANG a W. A. GODDARD. Branched Alkyl Alcohol Propoxylated Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery. Tenside Surfactants Detergents. De Gruyter. [online]. 2010 [cit. 2021-02-22]. ISSN 0932-3414. Dostupné z: doi:10.3139/113.110064

YANG, H. D., & Wadleigh, E. E. Dilute Surfactant IOR-Design Improvement for Massive, Fractured Carbonate Applications. SPE International Petroleum Conference and Exhibition, Mexico. [online]. 2000 [cit. 2021-01-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.2118/59009-MS>

ZHANG, Qi-Qi, Bang-Xin CAI, Wen-Jie XU, Hong-Ze GANG, Jin-Feng LIU, Shi-Zhong YANG a Bo-Zhong MU. Novel zwitterionic surfactant derived from castor oil and its performance evaluation for oil recovery. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. State Key Laboratory of Bioreactor Engineering and Institute of Applied Chemistry, East China, University of Science and Technology, Shanghai. [online]. 2015 [cit. 2021-03-08]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2015.05.060

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

EOR	enhanced oil recovery
PAL	povrchově aktivní látky
IFT	mezifázové napětí
Ppm	parts per milion (dílů či částic na jeden milion)
$k$	permeabilita / propustnost
mD	millidarcy – jednotka permeability
P	tlak
psi	libra síly na čtverečný palec
$\mu$	viskozita kapaliny
$\mu_o$	viskozita ropy
cP	jednotka pro dynamickou viskozitu ropy
$\rho_o$	hustota ropy ( $\text{g/cm}^3$ )
T	termodynamická (absolutní) teplota
$T_k$	Krafftova teplota
K	kelvin (jednotka termodynamické teploty)
°API	hustota ropy se obvykle uvádí ve stupních API (American Petroleum Institute)
wt%	hmotnost ropy (termín používaný k popisu viskozity ropy, což znamená, jak dobře proudí při určité teplotě)
OOIP	original oil-in-place (ropa na původním místě její akumulace)
ASP	Alkali-Surfactant-Polymer flooding
$\mu_w$	viskozita vody (Pa.s)
IFT	mezifázové napětí

ABS	alkylbenzensulfonát (surfaktant)
RH	rahamonolipid (surfaktant)
SAT	nasycený fosfatidylcholin (surfaktant)
HPAM	hydrolyzovaný polyakrylamid (polymer)
AGES	alkoxylovaný glycidyl ether sulfonát
CMC	kritická koncentrace micel
bbl	barel ropy (měrná jednotka ropy)
HLB	hydrofilní – lipofilní rovnováha

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Světový výskyt karbonátových ložisek. Zdroj: Green, 2018.....	7
Obrázek 2: Vápence přídolského a kopaninského souvrství. Zdroj: (Štecl a Vávra, 2013).....	14
Obrázek 3: Klasifikace dle Folka. Zdroj: Adams et al., 1984 .....	15
Obrázek 4: Dunhamova klasifikace karbonátových hornin (Zdroj: Nichols, 1999).....	18
Obrázek 5: Názvosloví hornin vápenec-dolomit. Zdroj: Petránek et al. (2016).....	19
Obrázek 6: Znázorněna vertikální struktura vybraného karbonátového ložiska ropy. Zdroj: Westphal et al. (2004).....	24
Obrázek 7: Příklad nepříznivé horizontální struktury karbonátového ložiska. Zdroj: Westphal et al. (2004).....	24
Obrázek 8: Enhanced oil recovery. Zdroj Osama a kol., 2020.....	27
Obrázek 9: Struktura povrchově aktivní látky. Zdroj: Sharma a Shah, 1989.....	30
Obrázek 10: Struktura alkylarylsulfonátu. Zdroj: Negin a kol. (2017).....	43
Obrázek 11: Struktura alkylbenzensulfátu. Zdroj: Negin a kol. (2017) .....	44
Obrázek 12: Struktura alkylsulfátu. Zdroj: Negin a kol. (2017).....	44
Obrázek 13: Struktura dodecylsulfátu sodného (DSD) Zdroj: Negin a kol. (2017). .....	45
Obrázek 14: Struktura alkohol propoxy sulfátu (APS). Zdroj: Negin a kol. (2017) .....	46
Obrázek 15: Struktura alkyl ethoxy sulfátu (AES). Zdroj: (Hirasaki et al., 2008).....	46
Obrázek 16: Molekulární struktura alfa-olefin sulfonátu (AOS) s laskavým svolením. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008). .....	47
Obrázek 17: Molekulární struktura rozvětveného benzensulfonátu. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008). .....	48
Obrázek 18: Molekulární struktura sodné soli docusatů s laskavým svolením. Zdroj: Dang et al. (2012). .....	48
Obrázek 19: Molekulární struktura ethoxyglycidylsulfonátu. Zdroj: Hirasaki et al. (2008) .....	49
Obrázek 20: Molekulární struktura ether sulfátu. Zdroj: Co et al. (2015).....	49
Obrázek 21: (a) - Molekulární struktura aniontového surfaktantu Gemini, (b) - Molekulární struktura jednoho aniontového surfaktantu Gemini. Zdroj: Gao et al. (2013) .....	50

Obrázek 22: Molekulární struktura interního olefin sulfonátu (IOS). Zdroj: Levitt et al. (2006).....	51
Obrázek 23: Molekulární struktura ropného sulfonátu sodného. Zdroj: Levitt et al. (2006) .....	52
Obrázek 24: Molekulární struktura alkylpolyglykosidu (APG). Zdroj: Santa et al. (2011) .....	53
Obrázek 25: Molekulární struktura nonylfenol „N“ ethoxylátu. Zdroj: Hirasaki et al. (2008).....	54
Obrázek 26: Molekulární struktura polyethoxylovaného alkylfenolu. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008). ....	55
Obrázek 27: Molekulární struktura propylenglykoletheru. Zdroj: (Hirasaki et al., 2008). .....	55
Obrázek 28: Molekulární struktura sekundárního alkoholu „N“ ethoxylátu. Zdroj: Shamra et al. (2013).....	56
Obrázek 29: Molekulární vzorec a molekulární struktura Tridecylalkohol 30 ethoxylát (TDA 30 EO). Zdroj: Dang et al. (2012). ....	56
Obrázek 30: Molekulární struktura trifenylmethanu. Zdroj: Siggel et al. (2012).....	57
Obrázek 31: Molekulární struktura modifikovaného cetyltrimethylamoniumbromidu. Zdroj: (Vatanparast, 2017).....	57
Obrázek 32: Molekulární struktura alkyltrimethylamoniumchloridu. Zdroj: Sharma et al. (2013).....	58
Obrázek 33: Molekulární struktura kortesy stearyltrimethylamoniumchloridu Zdroj: Sharma et al. (2013).....	58
Obrázek 34: Molekulární struktura dodecyltrimethylamonia. Zdroj: Sharma a Mohanty (2013).....	59
Obrázek 35: Molekulární struktura ethoxylovaného alkylaminu, Zdroj: Sharma a Mohanty (2013) .....	59
Obrázek 36: Obrázek a znázorňuje aplikaci mikroorganismů do ložiska. Obrázek b pak zobrazuje aplikaci živin pro mikrobiální společenstvo v pravené do ložiska v předchozím kroku. V důsledku toho dojde k vytváření bioaktivních povrchově aktivních látek a zvýšení výtěžnosti ropy. Zdroj: Sen (2008).....	61
Obrázek 37: Vliv aplikovaných látek na zvýšení výtěžnosti ropy. Zdroj: Sun et al. (2020) .....	65

Obrázek 38: Vliv koncentrace povrchově aktivní látky na mezifázové napětí. Zdroj: Guo et al. (2018).....	67
Obrázek 39: Zvýšení výtěžnosti ropy v souvislosti s koncentrací polymeru. Zdroj: Guo et al. (2018).....	67
Obrázek 40: Vliv povrchově aktivní látky na výtěžnost ropy. Zdroj: Aslam et al. (2017) .....	68
Obrázek 41: Ropné ložisko The Yates Field. Zdroj: SEPM STRATA (2016).....	69

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Bakterie používané v metodách EOR. Zdroj: Sen (2008) .....	60
Tabulka 2: Výhody jednotlivých druhů povrchově aktivních látek. Vlastní zpracování .....	64
Tabulka 3: Modifikované složení surfaktantu. Vlastní zpracování.....	65
Tabulka 4: Použité povrchově aktivní látky. Zdroj: Guo et al., 2018.....	66
Tabulka 5: Použití surfaktantů na vybraných světových ložiscích. Převzato z: Osama et al.,2020.....	89

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č.1: Tabulka použití surfaktantů na vybraných světových ložiscích. Data převzat z: Osama a kol., 2020.....	89
---	----



## PŘÍLOHY

*Tabulka 5: Použití surfaktantů na vybraných světových ložiscích. Data převzata z: Osama a kol., 2020.*

Název ropného naleziště	Lokace	Typ ložiska	Vlastnosti ložiska	Vlastnosti ropy	Surfaktanty	Ostatní přidané chemické látky	Výsledek / změna výkonu na ložisku
Daqing Oilfield (B-1-D Block)	Čína	Pískovcové	k = 670 mD P = 858.6 psi T = 42.4 °C S = 5611 ppm	$\rho_o = 0.864$ g/cm <sup>3</sup> $\mu_o = 8.2-9.3$ cp	ABS (alkyl benzen sulfonát) (0.1–0.3%)	HPAM polymer (1300–2000 mg/L) NaOH (0.8–1.2%)	Přírůstek výtěžnosti ropy o 30%; dosaženo pomocí: alkaline-surfactant–polymer (ASP).
East Seminole Field (San Andres Formation)	Texas-USA	Karbonátové	k = 3 mD P = 3400 psi T = 40 °C S = 70,000 ppm	Hustota ropy = 31 °API	Lineární ethoxylovaný alkohol (C <sub>12</sub> –C <sub>14</sub> EO <sub>22</sub> ) (0.5 wt%)	CO <sub>2</sub>	Roztok povrchově aktivní látky snížil vstřikování CO <sub>2</sub> o 70%, což naznačuje zvýšenou kontrolu nad mobilitou CO <sub>2</sub>

-	Kolumbie	Pískovcové	P = 1350.3 psi T = 50 °C	Hustota ropy = 19 °API	Aniontové surfaktanty (350–1000 mg/L)	SiO <sub>2</sub> NPs (100 mg/L) Salts (27,137 ppm)	Po přibližně 5 měsících bylo ze dvou pilotních vrtů dosaženo přírůstkové těžby ropy 30 035 barelů.
West Salym Field	Západní Sibiř - Rusko	Pískovcové	k = 10–250 md T = 83 °C S = 14,000–16,000 ppm	$\rho_o = 0.87 \text{ g/cm}^3$ $\mu_o = 2 \text{ cp}$	IOS (Vnitřní olefin sulfonát) 24–28 (0.5 wt%) IOS 15–18 (0.2 wt%)	FLOPAAM 3230 polymer (0.25 wt%) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8–2.0 wt%) C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (2.0 wt%)	Přírůstek výtěžnosti ropy o 16 %; dosaženo z pilotního ASP
Dagang Oilfield (Guan-109 Reservoir)	Čína	Pískovcové	T = 78 °C S = 26,983 ppm	$\mu_o = 67 \text{ cp}$	Petroleum sulfonate surfaktant PS-985 (0.3 wt%)	Associative polymer AP-P7 (2000 mg/L)	Ukázalo se, že se produkce ropy zvýšila z 27.7 na 51.7 m <sup>3</sup> /d, pomocí surfactant–polymer (SP) flooding.

Tanjung Field (Zone A)	Indonésie	Pískovcové	k = 10–100 md T = 60–63 °C S = 3800 ppm	Hustota ropy = 40 °API $\mu_o$ = 1.14 cp	Aniontový surfaktant A127 (2.05%)	-	Surfactant flooding způsobilo znatelné zvýšení těžby ropy
Reservoir SF	Oklahoma-USA	Pískovcové	k = 0.8–300 md Average k = 74 md T = 42 °C S = 165,000 ppm	Hustota ropy = 40 °API $\mu_o$ = 4 cp	SAT (0.084%) jako primární surfaktant SST (0.105%) a SCo1 (0.042%) jako pomocný surfaktant	CPXG biopolymer (1800 ppm)	Pomocí SP flooding dosaženo přírůstku výtežnosti ropy o 19%, jak se ukázalo ze single-well polního testu
Semoga Field (Baturaja Formation)	Indonésie	Karbonátové	k = 3.79–14.9 md P = 845–895 psi	$\mu_o$ = 0.98–1.28 cp	Neiontové surfaktanty	-	Omezení vody pokleslo o 8% a tři měsíční výtežnost ropy vzrostla o 5800 barelů.

Daqing Oilfield (Chao 522 Block)	Čína	Pískovcové	$k = 18.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$	-	Neiontový alkanol acid amide surfaktant (1.0%)	Auxiliary agent	Výtěžnost ropy se pro jeden vrt zvýšila o 30%.
Cottonwood Creek Field	Wyoming-USA	Karbonátové	$k = 0.2\text{--}130 \text{ md}$ $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ $S = 30,755 \text{ ppm}$	Hustota ropy = $30 \text{ }^\circ\text{API}$ $\mu_o = 24.3 \text{ cp}$	Polyoxyethylen alkohol (1500 ppm)	-	Aplikování surfaktantů pro 23 vrtů selhalo ze 70%.
Northern part of Daqing Oilfield	Čína	Pískovcové	$k = 577 \text{ md}$ $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ $S = 4456 \text{ ppm}$	$\rho_o = 0.86 \text{ g/cm}^3$ $\mu_o = 9\text{--}10 \text{ cp}$	ABS (0.1–0.15%) jako primární surfaktant. RH biosurfaktant (0.2%) jako sacrificial agent	HPAM polymer (800–1800 mg/L) NaOH (1.2%)	Celková výtěžnost pilotního ASP zvýšena o 16,6% OOIP, s výrazně sníženými náklady.
Cambridge Minnelusa Reservoir	Wyoming-USA	Eolický pískovec s dolomitem a anhydritovým tmelem	$k = 845 \text{ md}$ $P = 1792 \text{ psi}$ $T = 55.6 \text{ }^\circ\text{C}$	Hustota ropy = $20 \text{ }^\circ\text{API}$ $\mu_o = 31 \text{ cp}$	Petrostep B-100 surfaktant (0.1 wt%)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1.25 wt%) Alcoflood 1275A polymer (1450 mg/L)	Přírůstek těžby ropy dosažen pomocí metody ASP flooding; odhadem o 26.8% z OOIP.